Über die Struktur und die Symmetrieverhältnisse der komplexen Cyanide vom Typus des roten Blutlaugensalzes

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Günter Nagelschmidt
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Februar 1930
Tag der Promotion: 30. Juli 1930

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig
1930

420

Referenten: Prof. Dr. Haber
Prof. Dr. Johnsen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsübersicht.

I. Theoretischer Teil. A. Allgemeines über die Struktur komplexer Verbindungen, sowie deren Symmetrie und Pseudosymmetrie, S. 1. B. Die Struktur der komplexen Cyanide vom Typus des Ferricyankaliums, S. 3; 1. Morphologische und kristall-optische Daten, S. 3; 2. Röntgenographische Untersuchung, S. 4; a) Translationsgitter, S. 4; b) Raumgruppe: Diskussion über C_{2h}^5- und V_h^{14}, Intensitätsfragen, Diskussion der Laueaufnahmen, S. 6; c) Punktlagenbestimmung: Molekülsymmetrie, Lagen der Schwermetallatome, S. 12. C. Zusammenfassung, S. 17.

II. Experimenteller Teil. A. Material, S. 17. B. Kristallographische Daten, S. 18. C. Röntgenographische Daten, S. 18; 1. Drehkristallaufnahmen, S. 18; 2. Spektralaufnahmen, S. 19; 3. Aufnahmen mit dem Röntgengoniometer, S. 19; 4. Laueaufnahmen, S. 20; 5. Schwenkaufnahmen, S. 21. D. Tabellen, S. 22. E. Literaturverzeichnis, S. 30.

I. Theoretischer Teil.

In der vorliegenden Arbeit wird die Struktur der komplexen Cyanide vom Typus des roten Blutlaugensalzes röntgenographisch bestimmt. Im Anschluß daran wird versucht, zu zeigen, in welcher Weise die morphologisch an diesen Salzen beobachtete Pseudosymmetrie in dem gittermäßigen Aufbau der Kristalle begründet ist.

Durch die bisherigen röntgenographischen Untersuchungen ist die Wernersche Theorie der komplexen Verbindungen in wesentlichen Punkten bestätigt worden. Es sei nur an das bekannte Beispiel des Kalium-hexachloro-platiats erinnert, in welchem der Komplex $PtCl_6$ sich deutlich als Einheit im Gitter heraushebt[1]). Wie das Kaliumhexachloroplatiat, so sind auch die meisten anderen bisher untersuchten komplexen Verbindungen kubisch, z. B. $(NH_4)_3FeF_6$, $K_2Hg(CN)_4$ usw. (1), (2)[2]). Es ist vom kristallographischen Standpunkt aus von besonderem Interesse, Verbindungen zu untersuchen, deren Symmetrie weitaus niedriger ist.

---

[1]) Man erkennt dies daran, daß der Abstand zwischen Pt und Cl wesentlich kleiner ist als derjenige zwischen Pt und K. Nämlich:

Pt—Cl	2,33 Å.-E.
Pt—K	4,21 Å.-E.
Cl—K	3,45 Å.-E. (4).

[2]) Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Literaturregister auf S. 30.

Ferricyankalium und die mit ihm isomorphen Salze Mangani-, Chromi- und Iridiumcyankalium sind nach den bisherigen kristallographischen und optischen Untersuchungen monoklin (3). Beim Ferricyankalium beträgt der Achsenwinkel $90^0\,06'$; die Verbindung ist demnach ausgesprochen pseudorhombisch. Es sollte nun durch die röntgenographische Untersuchung aufgeklärt werden, bis zu welchem Umfang die makroskopisch beobachtete Pseudosymmetrie in einer Verwandtschaft verschiedenwertiger Punktlagen im Feinbau des Kristalles zum Ausdruck kommt. Zwischen den Symmetriebeziehungen eines Kristalles und seinen chemischen Eigenschaften besteht eine enge Verwandtschaft. Angewandt auf die Fragen der Pseudosymmetrie, führt dies zu Überlegungen über chemische Gleich- und Ungleichwertigkeit von geometrisch gleichwertigen bzw. fast gleichwertigen Bausteinen.

Im Falle einer strengen Erfüllung der Symmetriegesetze kann man unter bestimmten Voraussetzungen sagen, daß sich in geometrisch gleichwertigen Lagen chemisch gleichwertige Baugruppen befinden. Ebenso kann man in ganz bestimmten Fällen die Behauptung aufstellen, daß mit einer Verschiedenwertigkeit der geometrischen Lage eine verschiedenartige Bindung und damit eine verschiedene Bedeutung der gleichen chemischen Radikale verknüpft ist. So ergibt einerseits die röntgenographisch bestimmte Symmetrie des Pentaerythrits (5) mit Sicherheit, daß die vier CH_2OH-Gruppen konstitutiv gleich sein müssen, während die Untersuchung des Tetra-nitro-methans zeigte, daß von den vier NO_2-Gruppen nur drei gleichwertig sind, während die vierte eine strukturell abweichende Stellung einnimmt (6). Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den chemischen Erfahrungen an diesen Körpern.

Wenn nun eine Pseudosymmetrie von so ausgesprochenem Charakter wie beim Ferricyankalium vorliegt, dann erhebt sich vom chemischen Standpunkt aus die Frage, ob die aufgefundene Pseudosymmetrie dazu führt, daß die strukturell nur angenähert gleichartigen Gruppen im chemischen Verhalten noch getrennt werden können. Man erkennt die Verhältnisse, wie sie in unserem Falle einer pseudorhombischen Symmetrie vorliegen, am besten aus Fig. 1a bis 1c.

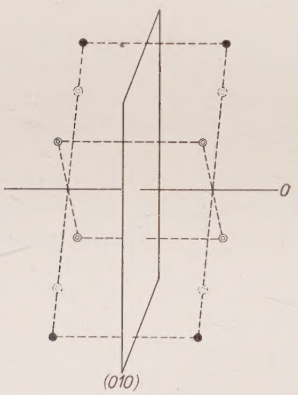

Fig. 1a.

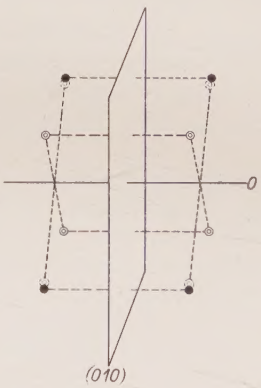

Fig. 1b.

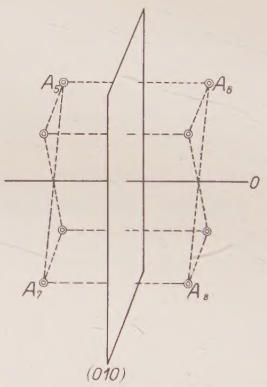

Fig. 1c.

In Fig. 1a (Fall der monoklinen Holoedrie) sieht man, daß jeweils vier Punkte strukturell gleichwertig sind. Um den Vergleich mit Fig. 1b und 1c zu erleichtern, sind zwei solche Gruppen von Punkten gezeichnet. In Fig. 1b (monokline Holoedrie) ($\beta \approx 90^0$) sind diese beiden Punktgruppen immer noch strukturell verschieden, können aber beinahe durch eine Spiegelebene ineinander übergeführt werden. In

der Fig. 1c (rhombische Holoedrie) sind nun tatsächlich alle acht Punkte strukturell gleichwertig geworden. Es kommt also hier, wie man sieht, auf graduelle Unterschiede an, und es wird von der Feinheit der Untersuchungsmethode abhängen, ob und wieweit man überhaupt Abweichungen von der rhombischen Symmetrie wird nachweisen können.

Im vorliegenden Falle folgt aus dem Gang der Untersuchung: Ein Teil der Verbindungen der Reihe ist noch ausgesprochen monoklin, während ein anderer so weit pseudorhombisch ist, daß weder die optische noch die röntgenographische Untersuchung überhaupt eine Abweichung von der rhombischen Symmetrie zeigt. Trotzdem ist die Reihe dieser Körper isomorph, d. h. sie zeigt weitgehende Übereinstimmung in den kristallographischen und feinbaulichen Eigenschaften. Es folgt daraus, daß die kristallographisch nicht gleichwertigen Bausteine der monoklinen Kristalle, dem pseudorhombischen Charakter entsprechend, wahrscheinlich chemisch gleichwertig sind.

Vom Standpunkt des Pseudosymmetrieproblems aus ist außerdem noch folgendes zu sagen: Beim Vorliegen einer morphologischen Pseudosymmetrie ist, wie oben erwähnt, immer die Frage zu klären, in welchem Grade sich dieselbe in der chemischen Konstitution und in den physikalischen Eigenschaften des Kristalls geltend macht. Hierbei kann man zwei Grenzfälle aufstellen: Einerseits einen Mischkristall, bei dem mit Ausnahme der chemisch-stöchiometrischen Verhältnisse alle physikalisch-chemischen Eigenschaften mit der morphologisch bestimmten Symmetriegruppe im Einklang sind. Als anderes Extrem würde man theoretisch einen Kristall annehmen, bei dem sich die Pseudosymmetrie lediglich auf das Translationsgitter beschränkt und mit keiner der übrigen physikalischen Untersuchungsmethoden gefunden wird.

Das in der nachfolgenden Untersuchung behandelte spezielle Problem liegt darin, festzustellen, an welche Stelle zwischen diese beiden Extremfälle die Pseudosymmetrie des Ferricyankaliums und einiger mit ihm verwandter Verbindungen einzureihen ist. Zu diesem Zweck diskutieren wir zunächst die kristallographischen Eigenschaften der Verbindungen und sehen dann zu, welche tieferen Einblicke sich aus der röntgenographischen Strukturuntersuchung ergeben.

Zuerst wird der Fall des Ferricyankaliums im Zusammenhang dargestellt.

Morphologische Daten.

Nach Groth (3) haben frühere Messungen folgende kristallographischen Daten ergeben:

$$a : b : c = 1{,}2876 : 1 : 0{,}8012. \quad \beta = 90^0\,06'\,^1).$$

Eigene Messungen[2]) haben gezeigt, daß die Winkel entsprechender Flächen an verschiedenen Kristallindividuen nicht absolut gleich sind, sondern um Beträge bis zu etwa 20 Winkelminuten abweichen. Es wurden nur Flächen vermessen, die ein deutliches Signal gaben, und bei wiederholten Messungen an ein und demselben Kristall schwankten die Werte höchstens um 1 bis 2 Minuten. Die geometrisch beobachtete Abweichung der Flächenlagen von der rhombischen Symmetrie liegt also durchaus innerhalb der Meßgenauigkeit und braucht nicht reell zu sein. Mit anderen Worten: Die goniometrischen Daten allein würden es nicht gestatten, eine Entscheidung zwischen rhombischem und monoklinem Kristallsystem zu treffen. Beide sind gleicherweise möglich.

---

[1]) Siehe Tabelle I im experimentellen Teil, S. 22.

[2]) Alle Zahlenangaben, Belege usw. finden sich im experimentellen Teil.

Habitus.

Nach Groth sind die Kristalle des roten Blutlaugensalzes meist prismatisch nach [110] und zeigen außerdem als häufigste Formen: (100), (322), (12$\bar{2}$), (111), (11$\bar{1}$), (011), ferner weniger häufig (210), (211), (32$\bar{2}$). Die Formen der flächenreichsten Zonen [100], [011] sind oft unvollzählig entwickelt. Die Kristalle sind gewöhnlich Zwillinge nach (100). Wir fanden, daß die Kristalle beim Wachstum aus wässeriger Lösung meist tafelförmig nach (100) ausgebildet waren. Im übrigen wurden alle von Groth angegebenen Flächen beobachtet.

Man kann aus den kristallographischen Parametern, wie schon gesagt, nicht mit Sicherheit über die Zugehörigkeit zum rhombischen oder monoklinen System aussagen. Einwandfrei steht indessen auf Grund der auftretenden Flächenausbildung fest, daß Ferricyankalium im monoklinen Falle die Symmetrie von C_{2h} haben muß, bzw. im rhombischen Falle die von V_h.

Optische Daten.

Nach Groth ist die Doppelbrechung des Ferricyankaliums positiv und ziemlich stark. Achsenebene ist (010). Die erste Mittellinie bildet mit der c-Achse einen Winkel von $3^0\,53'$ auf der stumpfen Seite des Winkels β (wenig verschieden für verschiedene Farben). $2E = 71^0\,20'$ rot, $75^0\,52'$ gelb. Merkliche Zunahme mit der Temperatur.

Demnach sind die Kristalle des Ferricyankaliums offenbar monoklin holoedrisch, denn die optisch beobachtete Abweichung von fast 4^0 von der rhombischen Symmetrie ist immerhin ganz beträchtlich.

Röntgenographische Untersuchung.

Der morphologischen Bestimmung des Kristallsystems und der Kristallklasse entsprechend, erfolgt auch die röntgenographische Strukturuntersuchung in mehreren Stadien. Dem ersten Schritt, der Bestimmung des Kristallsystems, entspricht hier die Festlegung der Translationsgruppe. Man kann hierdurch prinzipiell zwischen den 14 Bravaisgittern unterscheiden. Dem zweiten Schritt, dem Studium aller auftretenden Flächen und ihrer Ausbildung, entspricht röntgenographisch die Bestimmung der gesetzmäßigen Auslöschungen und, allgemeiner, der Intensitätsverhältnisse aller reflektierenden Netzebenen. Quantitativ lassen sich die gefundenen Resultate am besten durch den Übergang vom Translationsgitter zum reziproken Gitter darstellen, wobei die Gitterpunkte des reziproken Gitters durch Kreise bzw. Kugeln ersetzt werden, deren Größe dem experimentell gefundenen Reflexionsvermögen der betreffenden Netzebene entspricht. Denn die Struktur der Basis kommt im reziproken Gitter dadurch zum Ausdruck, daß den einzelnen Gitterpunkten verschiedene Gewichte beigelegt werden, und diese Gewichte entsprechen eben den experimentell gefundenen Intensitäten. Das Gewicht Null entspricht beispielsweise einer Auslöschung (Ewald) (14).

Die Unterscheidung zwischen monokliner und rhombischer Symmetrie, die hier besonders interessiert, kann im vorliegenden Falle eines pseudorhombischen Translationsgitters prinzipiell erst im zweiten Stadium erfolgen. Man kann ja aus der goniometrisch festgestellten Pseudosymmetrie auf die entsprechende des Translationsgitters schon streng schließen, und es fragt sich nur, ob der röntgenographische Habitus, d. h. die gesetzmäßigen Auslöschungen und die Intensitätsverhältnisse der reflektierenden Netzebenen, der einen oder der anderen Symmetrie entsprechen werden. Ganz analog wie bei der morphologischen Untersuchung hat man z. B. festzustellen, ob die Ebenen des Komplexes $\{hkl\}$, die sich ja wegen der rhombischen

Pseudosymmetrie des Translationsgitters durch ihren Netzebenenabstand nicht oder nur wenig unterscheiden können, die Röntgenstrahlen gleich intensiv reflektieren werden oder nicht.

Wir beginnen mit der Bestimmung des Translationsgitters. Man muß dabei zunächst den Elementarkörper festlegen und dann zusehen, ob und welche Zentrierungen in ihm vorkommen. Der Elementarkörper selbst ist der kleinste Gitterbereich, der noch die volle Symmetrie des betreffenden Kristallsystems besitzt. Er wird gebildet durch die drei kürzesten, nicht komplanaren Translationen in der Richtung der kristallographischen Achsen. Die dreifach periodische, mit sich parallele Wiederholung des Elementarkörpers bildet ein Translationsgitter. Der Elementarkörper kann nun zentriert sein, d. h. es können in seinem Inneren, und zwar entweder im Mittelpunkt oder in den Mitten seiner drei Grundflächen, Bausteine sein, die translatorisch identisch mit den Eckpunkten sind. Wie schon erwähnt, ist auf Grund der kristallographischen Daten ein monoklines Translationsgitter zu erwarten mit β fast 90^0 und daher pseudorhombischer Symmetrie. Ob und welche Zentrierungen im Elementarkörper auftreten, kann man nicht voraussagen.

Experimentell bestimmt man die Translationen, die den Elementarkörper bilden, am einfachsten aus Drehkristalldiagrammen. Aus dem Schichtlinienabstand dieser Aufnahmen kann man die zugehörige Translation, d. h. den Abstand identischer Punkte in der Richtung der Drehachse, direkt berechnen. Die Drehkristallaufnahmen wurden in den Richtungen der drei kristallographischen Achsen gemacht und die zugehörigen Translationen a, b, c entsprechend den kristallographischen Richtungen [100], [010] und [001] zu 13,4 bzw. 10,4 bzw. 8,4 Å.-E. gefunden. Es sei hier schon bemerkt, daß auf den Aufnahmen um [001] die erste, dritte, fünfte usw. Schichtlinie nur spurenweise angedeutet war[1]), so daß man leicht auf eine halb so große Identitätsperiode in der [001]-Richtung hätte schließen können. Es wurde jedoch später, auch durch Schwenkaufnahmen u. a., bestätigt, daß nur die große Identitätsperiode $c = 8{,}4$ Å.-E. korrekt ist.

Nachdem der Elementarkörper bestimmt ist, muß man die Translationsgruppe ermitteln, d. h. man muß prüfen, ob und welche Zentrierungen in der Zelle vorkommen. Prinzipiell können die Mitten der drei Seitenflächen oder die Raummitte des gewählten Elementarkörpers zentriert sein, d. h. es können sich dort Bausteine befinden, die translatorisch identisch mit denen in den Eckpunkten sind. Ist dies der Fall, so müssen die Translationsperioden in den Richtungen der betreffenden Flächendiagonalen bzw. der Raumdiagonale der Elementarzelle halb so groß sein, als es sich aus den Dimensionen des Elementarkörpers berechnet. Man kann leicht wieder mit Hilfe von Drehkristallaufnahmen prüfen, ob und welche Zentrierungen in der Zelle auftreten. Jedoch fielen die Drehkristallaufnahmen mit voller Drehung um 360^0 wegen des verhältnismäßig schlechten Reflexionsvermögens des Ferricyankaliums nie sehr gut aus. Es wurde deshalb ein anderer Weg eingeschlagen.

Man kann aus der Statistik der reflektierenden Netzebenen, und zwar aus den gefundenen Auslöschungen, die Translationsgruppe bestimmen. Denn, wenn in der Zelle Zentrierungen vorkommen, so werden gewisse Netzebenen in den ungeraden Ordnungen nicht reflektieren können, weil ihre Reflexe durch Interferenz ausgelöscht werden. (Die Indizierung bezieht sich auf die Achsen des gewählten Elementarkörpers.) Dies ist eine Forderung, die allgemein in dem bekannten Satze enthalten ist, daß durch Ineinanderstellen von neuen Gittern in ein gegebenes

---

[1]) Über eine Erklärung dieser Tatsache siehe weiter unten auf S. 15.

Gitter nie neue Interferenzen auftreten, sondern nur vorhandene ausgelöscht werden können. Beispielsweise dürfen für den Fall, daß die c-Fläche zentriert ist, keine Interferenzen von Ebenen hkl auftreten, für die $h + k$ eine ungerade Zahl ist. Ebenso dürfen für den Fall der Raumzentrierung keine Flächen hkl auftreten, für die die Summe $h + k + l$ ungerade ist. Wenn man also eine sichere und genügend reichhaltige Statistik der reflektierenden Netzebenen hat, so kann man aus den auftretenden Auslöschungen die Translationsgruppe bestimmen. Eine solche Übersicht erhält man aus Aufnahmen mit dem Weissenbergschen Röntgengoniometer, über das Näheres weiter hinten berichtet wird. Diese Aufnahmen waren von den Äquatoren der Drehdiagramme in den drei Achsenrichtungen gemacht worden, und es ergab sich, daß der oben bestimmte Elementarkörper einfach primitiv war, also keinerlei Zentrierungen besaß. Im einzelnen wurden die Reflexe folgender Ebenen gefunden: 410, 610, 810, 230, 250. Damit ist bewiesen, daß die c-Fläche nicht zentriert sein kann. Ferner wurden gefunden: 102, 302, 502, 106, 706. Durch das Auftreten dieser Flächen ist bewiesen, daß auch die b-Fläche nicht zentriert sein kann. Von Flächen $0kl$ traten nur so wenige auf, daß eine Entscheidung auf Grund der Röntgengoniometerdaten nicht gegeben werden konnte. Es wurde deshalb eine Drehkristallaufnahme um [011] gemacht, die die erwartete Identitätsperiode von 13,5 Å.-E. zeigte. Im Falle, daß die a-Fläche zentriert war, hätte sie halb so groß sein müssen. Auf Schwenkaufnahmen traten u. a. folgende Flächen sicher auf: 241, 351, 461, 362, 562. Demnach ist auch eine Raumzentrierung ausgeschlossen, und es bleibt als Translationsgruppe fürFerricyankalium nur die einfach monokline Γm übrig, die von der einfach rhombischen Γr innerhalb der Fehlergrenze nicht zu unterscheiden ist.

Zusammengefaßt ergibt sich für Ferricyankalium ein einfaches Translationsgitter Γm bzw. Γr mit einem Verhältnis der Translationsperioden von 13,5 : 10,4 : 8,4. Ein Vergleich mit den morphologischen Daten zeigt, daß das röntgenographische Achsenverhältnis gleich dem kristallographischen ist[1]).

Raumgruppe.

Die Raumgruppe oder Symmetriegruppe eines Kristalls ist durch die Gesamtheit der Symmetrieoperationen bestimmt. Anschaulich wird sie in Form eines Symmetriegerüstes dargestellt, das man sich direkt in den makroskopischen Kristall in einer genau fixierten Lage hineingestellt denken kann.

Dieses Symmetriegerüst besteht im Falle monoklin-holoedrischer Symmetrie, die wir, entsprechend dem bisherigen Befund, annehmen wollen, aus einer zur morphologisch festgestellten digonalen Drehachse isomorphen Parallelschar von zweizähligen Symmetrieachsen und einer zur morphologisch festgestellten Symmetrieebene isomorphen Parallelschar von Spiegelebenen senkrecht zu den Achsen. Durch diese beiden Scharen ist auch ein System von Symmetriezentren vorgeschrieben. Im Falle rhombischer Holoedrie, die hier als Pseudosymmetrie erörtert werden muß, würde das Gerüst aus Parallelscharen von zweizähligen Symmetrieachsen und Spiegelebenen in Richtung der drei kristallographischen Achsen bzw. Achsenebenen bestehen. Auch hier kommt noch ein System von Symmetriezentren hinzu.

Für den monoklinen Fall scheiden von den vorhandenen Raumgruppen $C_{2\,h}^{1}$ bis $C_{2\,h}^{6}$ die Raumgruppen $C_{2\,h}^{3}$ und $C_{2\,h}^{6}$ aus, da sie auf einfach flächenzentrierte Gitter führen würden. Das Symmetriegerüst der vier übrigbleibenden Raumgruppen besteht, wie oben erwähnt, aus Scharen von zweizähligen Symmetrie-

[1]) Siehe die hiervon abweichende Annahme von Sarkar (7) bei der Besprechung der Laueaufnahmen auf S. 11—12.

achsen in der Richtung der kristallographischen b-Achse und von Symmetrieebenen senkrecht zu diesen Achsen. Im einzelnen ist es so:

In C_{2h}^{1} sind alle Achsen gewöhnliche Drehachsen und alle Ebenen einfache Spiegelebenen.

In C_{2h}^{2} sind alle Achsen digonale Schraubenachsen und alle Ebenen Spiegelebenen.

In C_{2h}^{4} sind alle Achsen Drehachsen und alle Ebenen Gleitspiegelebenen mit $c/2$ als Gleitkomponente.

In C_{2h}^{5} sind alle Achsen digonale Schraubenachsen und alle Ebenen Gleitspiegelebenen mit $c/2$ als Gleitkomponente.

Da eine zweizählige Achse und eine zu ihr senkrechte Symmetrieebene immer gleichzeitig ein Symmetriezentrum bedingen, so finden sich in all diesen Raumgruppen acht Symmetriezentren, von denen je zwei strukturell zusammengehören, mit den Koordinaten:

$$000 \quad 0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}; \quad \tfrac{1}{2}00 \quad \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}; \quad 0\tfrac{1}{2}0 \quad 00\tfrac{1}{2}; \quad \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0 \quad \tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{2}.$$

Prinzipiell kann man auf Grund der gesetzmäßigen Auslöschungen in günstigen Fällen zwischen den zur Diskussion stehenden Alternativen entscheiden. Denn für jede isomorphe Parallelschar von Symmetrieelementen und daher auch für jede Raumgruppe, die ja eine Kombination solcher Symmetrieelemente darstellt, ist ein bestimmtes Auslöschungsgesetz charakteristisch. Es gibt eine Reihe von Tabellenwerken, aus denen man die gesetzmäßigen Auslöschungen, die von den einzelnen Raumgruppen verlangt werden, ersehen kann, so von Niggli, Mark, Wyckoff, Astbury und Yardley, K. Herrmann und C. Hermann (8) bis (13). Es wurden im vorliegenden Falle die Tabellen von K. Herrmann benutzt. Wir haben zum Zwecke der Raumgruppenbestimmung eine möglichst vollständige Statistik der Intensitäten aller reflektierenden Netzebenen aufzustellen, aus dieser die gesetzmäßigen Auslöschungen [1]) zu entnehmen und mit ihrer Hilfe zwischen den Alternativen zu entscheiden.

Netzebenenstatistik und Auslöschungen.

Durch das im ersten Stadium bestimmte Translationsgitter läßt sich das reziproke Gitter des Kristalls berechnen (vgl. z. B. Ewald) (14). Die reziproken Achsen a^*, b^*, c^* ergeben sich nach der Ewaldschen Normierung zu:

$$a^* = \frac{b \cdot c}{V}, \quad b^* = \frac{a \cdot c \cdot \sin\beta}{V}, \quad c^* = \frac{a \cdot b}{V},$$

wobei im monoklinen Fall

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sqrt{1 - \cos^2\beta}$$

ist.

[1]) Der Ausdruck „gesetzmäßige Auslöschungen" sei an einem Beispiel erläutert. Wir haben etwa die Fläche [100] irgendeines Kristalles in einer Reihe von Ordnungen untersucht und gefunden, daß die 7. und die 14. Ordnung fehlen. Man wird dies mit Feinheiten der Struktur erklären, daß gerade für die Richtung, in der die betreffenden Ordnungen liegen müßten, das Beugungsvermögen des gesamten Gitters verschwindet. Es sind keine gesetzmäßigen Auslöschungen. Wenn wir aber finden, daß 100, 300, 500, 700 und alle ungeraden Ordnungen fehlen, so ist das ein Ausdruck dafür, daß sich im halben Abstand [100] eine Netzebene gleichen Beugungsvermögens befindet, die man etwa durch Schraubenachsen in der Richtung [100] oder derlei zu erklären hat. Dies wäre also eine gesetzmäßige Auslöschung.

Will man nun den röntgenographischen Habitus dadurch veranschaulichen, daß man in jeden Punkt des reziproken Gitters eine Kugel einzeichnet, deren Volumen proportional der Intensität der entsprechenden Netzebenenreflexion ist, so muß man die Röntgenogramme eindeutig indizieren und damit den Punkten des reziproken Gitters zuordnen können. Die nach verschiedenen Methoden hergestellten Diagramme sind dazu verschieden gut geeignet. Prinzipiell hat man ja für jeden Interferenzpunkt drei Unbekannte (die Indizes hkl) zu bestimmen und braucht dazu drei experimentell unabhängige Größen, die durch Gleichungen mit den Unbekannten verbunden sind. Ein Debye-Scherrer-Diagramm liefert nur einen experimentellen Wert (Radius des Debye-Scherrer-Kreises). Das Drehkristalldiagramm liefert zwei und die Röntgengoniometeraufnahme die drei notwendigen und hinreichenden Parameter. In unserem Falle wurden die drei Zonen, welche zu den kristallographischen Achsen gehören, im Röntgengoniometer untersucht. Man erhält dadurch die für die gesetzmäßigen Auslöschungen besonders wichtige Übersicht über alle Prismen und Pinakoide, d. h. alle Flächen hkl, bei denen ein oder zwei Indizes Null sind. Für das reziproke Gitter heißt das, es wurde der Habitus der Netze der Achsenebenen festgestellt. Die Tabellen 2 bis 4*) geben die Resultate dieser Aufnahmen.

Beim Indizieren der Diagramme, die mit dem Röntgengoniometer gemacht waren, wurden folgende neun gesetzmäßigen Auslöschungen gefunden, die der Reihe nach mit I bis IX bezeichnet werden.

Es fehlen:

I. Alle ungeraden Ordnungen von 100.
II. Alle ungeraden Ordnungen von 010.
III. Alle ungeraden Ordnungen von 001.
IV. Alle Ebenen $hk0$, für die h und k beide ungerade sind.
V. Alle Ebenen $hk0$, für die h ungerade und k gerade ist.
VI. Alle Ebenen $h0l$, für die h und l beide ungerade sind.
VII. Alle Ebenen $h0l$, für die h gerade und l ungerade ist.
VIII. Alle Ebenen $0kl$, für die k gerade und l ungerade ist.
IX. Alle Ebenen $0kl$, für die k ungerade und l gerade ist.

Durch diese beobachteten Auslöschungen läßt sich in strenger Form die Alternative zwischen den monoklinen Raumgruppen nicht entscheiden, da keine Interferenz beobachtet wurde, die mit einem der geforderten Auslöschungsgesetze in Widerspruch stünde. Man wird aber diejenige Raumgruppe für die wahrscheinlichste halten, welche die meisten beobachteten Auslöschungen vorschreibt. In unserem Falle ist dies C_{2h}^5. Die verlangten Auslöschungen sind I, II, IV, V. C_{2h}^5 wäre also die Raumgruppe des Ferricyankaliums. Ihr Symmetriegerüst zeigt Fig. 2.

Die ○ bedeuten die Symmetriezentren, die ↓ zeigen die Gleitkomponenten der Gleitspiegelebenen (010), im übrigen ist jedes Symmetrieelement nur einmal gezeichnet.

Bemerkenswert ist nun, daß außer den von C_{2h}^5 geforderten Auslöschungen noch eine Reihe weiterer beobachtet worden sind, deren Ursache in einer speziellen Verteilung des Beugungsvermögens im Elementarkörper zu suchen ist. Es liegt nahe, an dieser Stelle die Frage zu prüfen, ob nicht eine pseudorhombische Verteilung des Beugungsvermögens vorliegt, d. h. ob das beobachtete Auslöschungsgesetz vollständig von einer rhombischen Raumgruppe gefordert wird, und ob die Intensitäten

*) Siehe S. 22—23.

der im rhombischen System gleichwertigen, im monoklinen aber ungleichwertigen Ebenen in den Diagrammen gleich stark sind. Bezüglich des Auslöschungsgesetzes wurde folgendes gefunden:

Es kommen die rhombischen Raumgruppen V_h^1 bis V_h^{28} in Frage. Von ihnen scheiden V_h^{17} bis V_h^{28} aus, da sie alle auf zentrierte Gitter führen würden. Von den übrigbleibenden Raumgruppen lassen sich V_h^2 bis V_h^4, V_h^6 bis V_h^{13} und V_h^{15} und V_h^{16} sicher ausschließen, da Flächen auftreten, die von ihnen verboten werden. Von den übrigbleibenden V_h^1, V_h^5 und V_h^{14} sind die beiden ersten unwahrscheinlich (sie verlangen keine bzw. drei Auslöschungen), während die Raumgruppe V_h^{14} alle neun

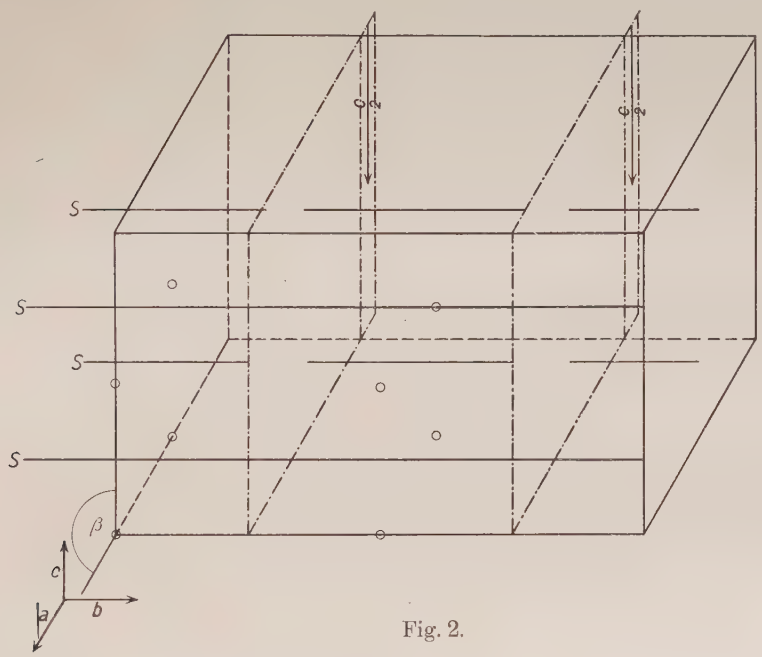

Fig. 2.

experimentell gefundenen Auslöschungen und nur diese verlangt. Das Symmetriegerüst von V_h^{14} besteht aus Scharen von digonalen Drehachsen in der Richtung [001] und von digonalen Schraubenachsen in den Richtungen [010] und [100]. Senkrecht zu den drei Achsenrichtungen befinden sich Gleitspiegelebenen, und zwar ist die Gleitkomponente bei (001) $\frac{a}{2}$, bei (010) $\frac{c}{2}$ und bei (100) $\frac{b}{2}+\frac{c}{2}$. Von den acht vorhandenen Symmetriezentren gehören je vier zusammen, ihre Koordinaten sind, wenn der Anfangspunkt des Gitters auch in ein Symmetriezentrum gelegt wird:

$$0\,0\,0,\ \tfrac{1}{2}\,0\,0,\ 0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\quad\text{und}\quad \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0,\ 0\,\tfrac{1}{2}\,0,\ \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2},\ 0\,0\,\tfrac{1}{2}.$$

In bezug auf das Auslöschungsgesetz haben wir also gleichfalls eine rhombische Pseudosymmetrie. Anders ist es bei den Intensitäten der Reflexionen derjenigen Ebenen, die im rhombischen System gleichwertig sind, im monoklinen aber zwar annähernd denselben Netzebenenabstand (wegen der Pseudosymmetrie des Translationsgitters) aufweisen, aber im allgemeinen verschiedene Belastung haben.

Zwischen einer rhombischen Anordnung und einer monoklinen, bei der gewissermaßen nur „zufällig" die drei Translationen senkrecht aufeinander stehen, besteht folgender Unterschied: Wir wollen beispielsweise in C_{2h}^5, also im monoklinen Fall, einen Gitterbaustein in beliebiger Lage lokalisiert denken. Diese Lage ist in

C_{2h}^5 vierzählig, d. h. wenn der Baustein die Koordinaten r, s, t hat, bezogen auf die drei primitiven Translationen, so ist durch die Symmetriebedingung des Gitters vorgeschrieben, daß derselbe Baustein auch noch in drei anderen Punktlagen auftritt. Die Koordinaten dieser Lagen sind: $\bar{r}$, $s+\frac{1}{2}$, $\bar{t}+\frac{1}{2}$; r, $\bar{s}+\frac{1}{2}$, $t+\frac{1}{2}$; $\bar{r}$, $\bar{s}$, $\bar{t}$. Das bedeutet folgendes: Wir denken uns die Zelle durch halbierende Schnitte nach den drei Grundflächen in acht kleine, gleich große Kammern geteilt, siehe Fig. 3.

In 1 sei eine beliebige Massenverteilung angenommen. Dann wird auch in 4, 6 und 7 identisch dieselbe Massenverteilung auftreten, eine andere dagegen in 2, 5, 8 und 3, die jedoch wieder untereinander gleiche Massen haben. Wir betrachten jetzt

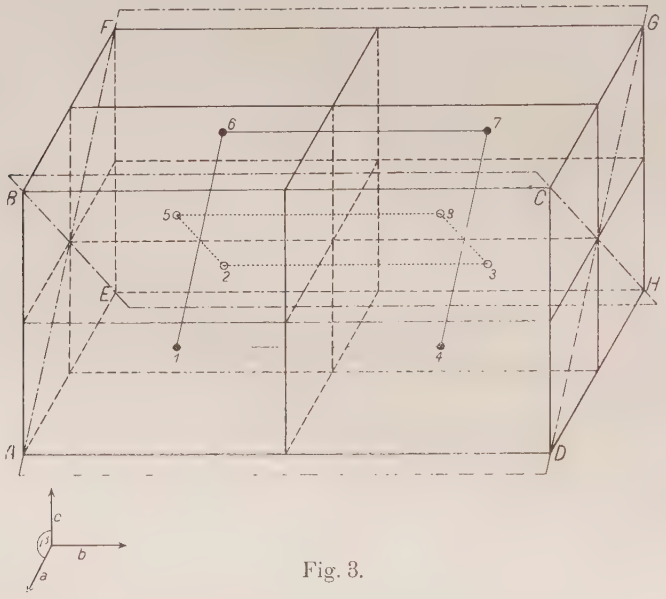

Fig. 3.

die beiden eingezeichneten Netzebenen $AFGD$ und $BCHE$. Ihre Abstände zur nächsten, translatorisch identischen Netzebene werden gleich sein. Ihre Belastung aber, d. h. die Zahl und Masse der Atome, die in ihr oder ungefähr in ihr liegen, wird verschieden sein, und daher werden die von ihnen ausgehenden Röntgeninterferenzen verschiedene Intensität haben.

Im rhombischen Falle ist ein Punkt in allgemeinster Lage achtzählig, so daß in Fig. 3 alle acht kleinen Zellen gleichartig mit Masse erfüllt sein werden. Die beiden gezeichneten Netzebenen werden also gleiche Belastung haben, und die von ihnen ausgehenden Interferenzen unter sonst gleichen Umständen gleiche Intensität zeigen. Was für die Netzebenen $AFGD$ und $BCHE$ gezeigt wurde, gilt nun beispielsweise für (110) und ($1\bar{1}0$) oder für (102) und ($10\bar{2}$) usw., ebenso auch für alle Flächen hkl und $h\bar{k}l$ usw.

Eine große Zahl von Reflexen solcher entsprechender Flächen, und zwar mit einem Index 0, sind nun auf den Röntgengoniometeraufnahmen nebeneinander zu sehen, und sie wurden alle daraufhin untersucht, ob sie Intensitätsunterschiede zeigten oder nicht. Es schien bei keiner einzigen der Fall zu sein. Sicher waren keine starken Unterschiede vorhanden, es überlagern sich aber andere Einflüsse, die an sich Form und Intensität der Reflexe verändern. Vor allem spielt hier die äußere Form des Kriställchens eine große Rolle, und zwar seine Projektion auf die Fläche

senkrecht zum Röntgenstrahl im Moment der Reflexion. Denn da mit Eisen-K-Strahlung gearbeitet werden mußte, fand die Reflexion hauptsächlich an der Oberfläche des Kristalles statt. Hierdurch kann es kommen, daß von zwei an sich gleich starken Interferenzpunkten der eine eine kleine, stark geschwärzte Stelle auf dem Film bildet, während der andere, zerfasert, eine größere Fläche bedeckt, aber nicht so intensiv geschwärzt erscheint.

Um diese Einflüsse möglichst auszuschalten und um die Intensitäten entsprechender Flächen allgemeinster Lage prüfen zu können, bei denen noch am ehesten Unterschiede zu erwarten waren, wurden Schwenkaufnahmen gemacht. Diese Aufnahmen wurden im Leipziger Mineralogischen Institut bei Herrn Professor Dr. E. Schiebold nach seiner Methode gemacht und ausgewertet, dem ich dafür an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche. So wurde z. B. eine Schwenkaufnahme mit der Fläche (110) als Ausgangsstellung und der c-Achse als Schwenkachse gemacht. Es kamen bei dieser Aufnahme eine Reihe von Flächen hkl und $hk\bar{l}$ zur Reflexion. Beim Vergleich ihrer Intensitäten zeigte es sich, daß diese meist gleich waren, bei einigen Reflexen zeigten sich jedoch, mit dem Auge geschätzt, schwache, aber deutliche Intensitätsunterschiede, die sicher reell und nicht durch die Versuchsbedingungen hervorgerufen waren. Tabelle 5 auf S. 24 zeigt eine Gegenüberstellung der auf diesen Aufnahmen gefundenen Interferenzen. Diejenigen, bei denen sich Intensitätsunterschiede sicher fanden, sind durch ein + bezeichnet. Wie man sieht, sind es nur wenige und verhältnismäßig hoch indizierte Netzebenen.

Es zeigte sich also bei der Untersuchung der Intensitäten, daß es nur wenige und relativ hoch indizierte Netzebenen gibt, deren Beugungsvermögen nicht mit der rhombischen Symmetrie verträglich ist.

Über die Pseudosymmetrie können wir demnach im vorliegenden Falle aussagen: Sie besteht darin, daß die gesetzmäßigen Auslöschungen, welche die Symmetriegruppe der vorgetäuschten höheren Symmetrie verlangt, experimentell voll gefunden wurden, und daß auch das Beugungsvermögen und damit die Belastung sehr vieler und aller wichtigen Netzebenen gleich oder zumindest sehr ähnlich war, daß sich aber bei einigen hoch indizierten Netzebenen Intensitätsunterschiede fanden, die auf eine verschiedene Belastung schließen lassen und mit der höheren Symmetrie nicht im Einklang sind.

Die Symmetrie von Laueaufnahmen wurde bisher noch nicht diskutiert. Von Sarkar (7) sind Laueaufnahmen von Ferricyankalium gemacht worden. Er kam seinerzeit mangels anderer Kontrollmöglichkeiten zu dem Schluß, daß das röntgenographische Achsenverhältnis dann mit dem kristallographischen übereinstimmen würde, wenn man die röntgenographische c-Achse verdoppelte. Außerdem schloß er aus seinen Aufnahmen, daß die Raumgruppen $C_{2\,\mathrm{h}}^{4}$ oder $C_{2\,\mathrm{h}}^{5}$ in Frage kämen und vier Moleküle $K_3Fe(CN)_6$ in der Elementarzelle seien. Angaben über Kantenlängen usw. fehlen [1]).

Bekanntlich kann man auf Laueaufnahmen das Vorhandensein oder Fehlen eines Symmetriezentrums nicht feststellen, wohl aber zeigen sich Unterschiede zwischen monokliner und rhombischer Symmetrie. Wenn man z. B. eine Laueaufnahme senkrecht zu (100) macht, so muß das Diagramm im rhombischen Falle zwei aufeinander senkrechte Symmetrieebenen zeigen. Es müssen etwa rechte und linke und obere und untere Hälfte symmetrisch sein, wenn der betreffende Kristall so justiert war, daß die c-Achse senkrecht stand. Im monoklinen Fall dagegen würde bei gleicher Aufstellung oben und unten auf dem Diagramm nicht mehr gleich sein,

[1]) Die im „Strukturbericht", Zeitschr. f. Krist. 1929, S. 450, auf Grund dieser Arbeit berechneten Parameter sind demnach nicht zutreffend.

sondern nur noch die rechte und linke Hälfte. Nun kommt es aber hauptsächlich darauf an, Intensitäten zu vergleichen. Da die Absorption im Kristallinnern bei durchfallendem Röntgenstrahl eine große Rolle spielt, so vergleicht man nicht gern die Intensitäten von Reflexpunkten, die in zwei verschiedenen Quadranten liegen, sondern nur solche benachbarter Punkte mit möglichst gleichem Reflexionswinkel. Auch können verhältnismäßig sehr kleine Abweichungen in der Justierung die Symmetrie eines Lauebildes sehr stark ändern, so daß man gegebenenfalls sich durch eine Reihe von Aufnahmen überzeugen muß, ob bestimmte Effekte reell oder durch Justierungsfehler vorgetäuscht sind.

Es wurden eine Reihe von Laueaufnahmen gemacht, bei denen der Kristall so justiert war, wie es oben angegeben ist. Sie zeigten im allgemeinen, daß rechts und links und oben und unten ungefähr symmetrisch waren. Bei genauem Zusehen findet man jedoch einige Stellen, an denen sich oben und unten (also Flächen mit den Indizes hkl und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) geometrisch nicht entsprechen (siehe Fig. 6 auf S. 28), und zwar sind diese Abweichungen unabhängig von der Justierung.

Die Lauediagramme bestätigen demnach das Resultat, das aus der bisherigen Untersuchung gewonnen war, nämlich, daß exakt nur monokline Symmetrie vorliegt, daß die Abweichungen von der rhombischen aber minimal sind und sich nur bei wenigen hochindizierten Netzebenen zeigen.

Wenn wir das Ergebnis der bisherigen geometrischen und physikalischen Strukturuntersuchung zusammenfassen, so können wir folgendes sagen: Für die Kristalle von Ferricyankalium gilt streng das Symmetriegerüst, das der Raumgruppe $C_{2\,h}^5$ entspricht. Ein reichhaltigeres Symmetriegerüst, das der Raumgruppe V_h^{14} entspricht, gilt offenbar nicht streng, aber in den Achsenrichtungen und in den meisten einfachen Richtungen, z. B. [101], [102], [210], [111] usw., verhält sich das Beugungsvermögen des Raumgitters so, als ob die im Innern vorhandenen Massenpunkte in ihrer Anordnung die Symmetrie von V_h^{14} hätten.

Wir bestimmen jetzt die Massenbesetzung der Elementarzelle. Aus den Kantenlängen des Elementarkörpers läßt sich sein Volumen zu 1170 (Å.-E.)^3 bestimmen, und man kann die Anzahl Moleküle $K_3Fe(CN)_6$ berechnen, die in der Elementarzelle enthalten sind. Ihre Anzahl sei n, das Molekulargewicht des Ferricyankaliums M, sein spezifisches Gewicht s und die Loschmidtsche Zahl L. Es gilt dann die Beziehung: $s = \frac{M \,.\, L \,.\, n}{V}$ oder $n = \frac{s \,.\, V}{M \,.\, L}$. Unter Benutzung der Zahlenwerte erhält man für n die Zahl 4,00, wenn man für s den Wert 1,855 annimmt, während in der Literatur 1,85 bis 1,86 angegeben wird (3).

Aus diesem Resultat ergibt sich für den Fall rhombischer oder monokliner Symmetrie beim Ferricyankalium ein verschiedener Assoziationsgrad der Moleküle im Kristall. Die Verhältnisse liegen so: Wir wollen versuchen, zu präzisieren, worin sich im Aufbau des Gitters die Abweichung von der Symmetrie von V_h^{14} zu erkennen gibt und in welchem Verhältnis der Aufbau eines Kristalls in $C_{2\,h}^5$ zu einem in der Raumgruppe V_h^{14} steht. Zu diesem Zwecke betrachten wir die Gittertypen der beiden zur Diskussion stehenden Raumgruppen im Sinne der Weissenbergschen Leitgittertheorie[1]) (15). Der dynamische Aufbau eines Kristalles wird dabei unter dem Bild einer „Dynadenhierarchie“[2]) betrachtet.

[1]) Die Weissenbergsche Leitgittertheorie gestattet es, den Molekülbegriff auf die geometrische Kristalltheorie zu übertragen. Da im Kristall neben der Molekül- auch die Gittersymmetrie zu berücksichtigen ist, treten neue Möglichkeiten der molekularen Verkettung im festen Zustande auf (so z. B. Netz- und Kettenmoleküle).

[2]) Unter einer Dynade versteht man jede Partikelmenge, welche die Eigenschaft hat, daß jede in ihr enthaltene Partikel durch stärkere Kraft an sie, als an jede nicht in ihr enthaltene Partikel, gebunden ist (15).

Sowohl die physikalischen wie die chemischen Betrachtungen zeigen, daß schon im chemischen Molekül nicht nur die kleinsten Bausteine, die Atome, eine Bedeutung haben, sondern in vielen Fällen auch bestimmte Atomgruppen, wie z. B. die chemischen Radikale, spezielle chemische und physikalische Reaktionen zeigen, aus denen auf einen engeren Zusammenhalt dieser Atome im Molekül geschlossen werden kann. Schon das Molekül stellt sich als ein System voneinander in bestimmter Weise über- bzw. untergeordneter Atomgruppen, von Weissenberg „Hierarchie" genannt, dar, wobei z. B. die chemische Strukturformel der schematische Ausdruck dafür ist.

Analog wie das kinetische Molekül kann auch der Kristallbau als „Dynadenhierarchie" dargestellt werden, wobei entsprechend der Gitterstruktur vier Kategorien von Dynaden, je nachdem sie sich nach 0, 1, 2 oder 3 Raumdimensionen unbegrenzt erstrecken, als Mikro-, Ketten-, Netz- und Raumgitterdynaden unterschieden werden. Die größten Dynaden der vier Kategorien werden als Bausteine bezeichnet, und entsprechend gibt es Mikro-, Ketten-, Netz- und Raumgitterbausteine. Ersetzt man jeden Mikrobaustein durch einen Punkt und verkettet, „vernetzt" und „vergittert" dann diese Punkte, entsprechend den analogen Bausteinen des Kristalls, so erhält man den Gittertypus. Für diesen gilt als Erfahrungsregel, daß „die Schwerpunkte der Mikrobausteine ein Leitpunktgitter bilden. Analoges gilt für die Ketten- und Netzbausteine."

Im vorliegenden Falle ist die Leitpunktzähligkeit in $C_{2\,\mathrm{h}}^{5}$ zwei, in V_{h}^{14} vier, daher das Formelgewicht der Mikrobausteine $[K_3Fe(CN)_6]_2$ oder $[K_3Fe(CN)_6]$, d. h. man hätte im ersten Falle eine bimolekulare Assoziation im festen Kristall, im zweiten Falle jedoch nur monomolekularen Kristallbau. In diesem Sinne läßt sich also die Abweichung der Kristallsymmterie von der der Raumgruppe V_{h}^{14} als eine geringe bimolekulare Assoziation auffassen, d. h. jedes einfache Molekül $K_3Fe(CN)_6$ ist nicht an alle Nachbarn in genau gleicher Weise gebunden, sondern es sind, allerdings sehr schwach ausgeprägt, Zweiergruppen erkennbar.

Sowohl die Assoziation als auch die Verkettung, Vernetzung und Vergitterung der Mikrobausteine im Kristall entspricht den „Bauprinzipien", da beide Raumgruppen als Symmetrieelemente Schraubenachsen, Gleitspiegelebenen und Symmetriezentren enthalten.

Der Gittertypus ist nur ein Bild der „Bausteinhierarchie" und gibt in diesem Falle keinerlei weitere Aufschlüsse über die einzelnen Atomlagen. Das letzte Ziel einer Strukturuntersuchung ist aber immer die Bestimmung der Lagenkoordinaten jedes einzelnen Atoms der Basis. Wir müssen daher jetzt versuchen, mit Hilfe der Intensitäten der gefundenen Röntgeninterferenzen Angaben über die Lagenkoordinaten jedes einzelnen Eisen-, Kalium-, Kohlenstoff- und Stickstoffatoms in der gefundenen Zelle zu machen.

Wir haben in unserem Elementarbereich 12 Kalium-, 4 Eisen-, 24 Kohlenstoff- und 24 Stickstoffatome unterzubringen. Auf Grund der Symmetrieverhältnisse von $C_{2\,\mathrm{h}}^{5}$ wäre dies erst dann vielleicht möglich, wenn man sehr ausgedehnte ionometrische Intensitätsmessungen an einer Reihe von Flächen vornehmen würde[1]). Es sind nämlich im vorliegenden Falle nicht weniger als mindestens 45 Parameter zu be-

[1]) In einer neueren Arbeit hat Bragg (16) einen Weg angegeben, wie man derartige komplizierte Strukturen mit vielen Parametern mit Hilfe von „absoluten Intensitätsmessungen" ermitteln kann, nämlich dadurch, daß man Schnitte durch die Elementarzelle in verschiedenen Richtungen legt und jeweils mit Hilfe einer Fourierentwicklung die Elektronendichte berechnet, die den gefundenen Intensitäten der entsprechenden Schnittebene entsprechen würde. Da sehr kleine Parameteränderungen große Unterschiede in den Intensitäten der höheren Reflexionsordnungen zur Folge haben, hat diese allerdings mühselige Arbeit auch bei relativ ungenauen Intensitätsbestimmungen Aussicht auf Erfolg.

stimmen, und darin liegt die Schwierigkeit der Aufgabe, denn man muß 45 Koordinaten für Punktlagen willkürlich wählen. Mit diesen Daten müssen alle gefundenen Intensitätsverhältnisse der Röntgeninterferenzen richtig wiedergegeben werden, und man muß zur Berechnung jeder einzelnen Reflexionsintensität alle 45 Koordinatenwerte benutzen. Die Zahl 45 ergibt sich folgendermaßen: Es gibt in C_{2h}^{5} nur vierzählige Lagen mit drei Freiheitsgraden und vier verschiedene zweizählige Lagen ohne Freiheitsgrad. Man wird zunächst zwei von den Lagen ohne Freiheitsgrad kombinieren, um die Eisenatome in ihnen zu lokalisieren, und braucht dann für die dreimal 4 Kaliumatome in der Elementarzelle 9 Parameter und entsprechend für die sechsmal 4 Stickstoff- und Kohlenstoffatome je 18 Parameter. Wie man sieht, ist eine rein rechnerische Bestimmung der Punktlagen durch Berechnung von Strukturfaktoren und Intensitäten auf Grund des vorhandenen Materials vollkommen aussichtslos.

Nun gibt es noch einen anderen Weg, um hier weiter zu kommen. Er wurde von Zachariasen beschritten, als dieser die Struktur der C-Kristallart der Sesquioxyde bestimmen wollte (17). Zachariasen hatte für diese Oxyde vom Typus A_2O_3, wobei A eine Reihe von Metallen, z. B. Scandium, Mangan, viele seltene Erden usw. und Thallium sein kann, die Raumgruppe bestimmt oder vielmehr zwei Raumgruppen, die in Frage kamen, und mußte nun herausfinden, welche Punktlagen die Metallatome und welche die Sauerstoffatome einnahmen. Er tat dies auf Grund folgender Überlegung:

Während man früher bei der Berechnung der Intensitäten von Röntgeninterferenzen bei Gittern, die aus mehreren Atomsorten gebildet werden, punktförmige Beugung an den Atomschwerpunkten und für jede Atomsorte ein konstantes Streuvermögen, proportional der Ordnungszahl, angenommen hatte — wir sehen hier vom Lorentz-, Debye- und den anderen, vom Reflexionswinkel abhängigen Faktoren ab und betrachten nur das Streuvermögen —, rechnet man jetzt statt dessen mit den von der Braggschen Schule zu Strukturuntersuchungen eingeführten F-Werten, die außer der Elektronenzahl auch der räumlichen Elektronenverteilung im Atom Rechnung tragen und mit steigendem Reflexionswinkel abfallen, und zwar verschieden stark. Beispielsweise ist der F-Wert für zweiwertig negativen Sauerstoff beim Glanzwinkel 0^0 gleich 10, beim Glanzwinkel 60^0 dagegen gleich 1 (verglichen mit dem Streuvermögen eines einzelnen Elektrons). Dagegen ist der F-Wert von vierwertig positivem Silicium bei 0^0 ebenfalls 10, beim Glanzwinkel 60^0 aber 6,5, also mehr als sechsmal so groß wie beim Sauerstoff (18).

Von Hartree (19) wurden auf Grund wellenmechanischer Ansätze die F-Werte von Kalium für eine Reihe von Reflexionswinkeln berechnet und — unter Einfügung eines Zusatzgliedes für Nullpunktsenergie bei Berücksichtigung der anderen Faktoren, die die Intensitäten bestimmen — in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Intensitäten über den ganzen gemessenen Winkelbereich gefunden. Von Thomas (20) wurde eine Formel angegeben, wie man die F-Kurven aller Elemente aus einer Normalkurve, die er für Caesium berechnete, ableiten kann. Eine Reihe so bestimmter F-Werte hat sich bei Strukturbestimmungen der Braggschen Schule hauptsächlich an Silikaten, und auch in den Händen anderer Forscher gut bewährt.

Der Gedanke von Zachariasen war nun folgender: Der F-Wert von Thallium beträgt beim Glanzwinkel 0^0 78, bei 30^0 63, bei 60^0 54, der von Sauerstoff bei 0^0 10, bei 30^0 2,5 und bei 60^0 1. Also wird das Thalliumgitter allein alle beim Thalliumoxyd gefundenen Reflexionen erklären. Das Reflexionsvermögen des Sauerstoffgitters ist daneben vollkommen zu vernachlässigen. Er bestimmte nun die Punktlagen des Thalliums aus seinen Aufnahmen am Thalliumoxyd auf Grund dieser Annahme. Die Punktlagen für Sauerstoff bestimmte er dann aus seinen Aufnahmen am Scan-

diumoxyd, da Scandium das leichteste Metall in dieser Reihe war und der Einfluß des Sauerstoffgitters sich hier am stärksten geltend machen mußte. Der F-Wert von Scandium ist bei 0^0 18, bei 30^0 11 und bei 60^0 8,5. Voraussetzung für diese Methode ist natürlich, daß der Gitterbau in der Reihe der Verbindungen derselbe ist, daß also z. B. die Metallatome auch wirklich in der ganzen Reihe dieselben[1]) Positionen einnehmen.

Im Falle des Ferricyankaliums handelt es sich in erster Linie darum, die Positionen des Eisens und Kaliums zu ermitteln. Von den Cyangruppen kann man zunächst als Arbeitshypothese annehmen, daß je sechs von ihnen ein Eisenatom umgeben werden, ähnlich wie beispielsweise das Chlor im Kaliumhexachloroplatiat, wo immer je sechs Chloratome die Eckpunkte eines Oktaeders bilden, in dessen Schwerpunkt das Platin sitzt. (Der pseudorhombischen Symmetrie entsprechend würde es sich hier natürlich um ein verzerrtes Oktaeder handeln.) Um die Lagen des Eisens zu bestimmen, wurde deshalb die Verbindung Iridium (3)—Cyankalium untersucht; der F-Wert von dreiwertig positivem Iridium ist, nach dem Thomasmodell berechnet, bei 0^0 74, bei 30^0 41, bei 60^0 31. Der von Kalium ist bei 0^0 18 usw. Man kann also in erster Näherung annehmen, daß das Iridiumgitter im wesentlichen allein alle gefundenen Interferenzen erklärt. Die röntgenographische Untersuchung zeigte nun, daß Elementarkörper, Translationsgruppe und Raumgruppe beim Iridium-Cyankalium die gleichen waren, wie oben beim Ferricyankalium beschrieben. Es wurden dieselben neun oben aufgezählten Auslöschungen beobachtet. Der einzige Unterschied ist der, daß auf den Laueaufnahmen keinerlei Abweichungen von der rhombischen Symmetrie zu erkennen waren. Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß auch bei der Untersuchung von Kaliumchromi- und Manganicyanid genau dieselbe Struktur gefunden wurde wie beim Kaliumferricyanid, mit demselben Unterschiede, daß die unsymmetrischen Stellen auf den Lauebildern fehlten. Entsprechend zeigt auch die optische Untersuchung dieser beiden Salze nach Groth keine Abweichung von der rhombischen Symmetrie, d. h. die erste Mittellinie fällt bei ihnen mit der Richtung der kristallographischen c-Achse zusammen.

Die Drehkristallaufnahmen um [001] zeigten dagegen beim Iridiumsalz einen deutlichen Unterschied gegenüber denen beim Ferricyankalium. Während hier alle ungeraden Schichtlinien, wie oben erwähnt, fast völlig fehlten, waren sie bei den Aufnahmen des Iridiumsalzes sehr scharf ausgeprägt, freilich nicht ganz so intensiv, wie die geraden Schichtlinien.

Man kann sich das etwa folgendermaßen erklären: Die F-Werte von Kalium und Eisen sind nicht sehr stark voneinander verschieden. Der F-Wert von K^+ ist 18, der von Fe^{+++} ist 23 bei 0^0. Wenn wir uns durch die Elementarzelle parallel zur c-Fläche in der Höhe 0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$ der c-Achse Schnitte gelegt denken, so wollen wir annehmen, daß wir abwechselnd Schichten treffen werden, die einmal vier Kaliumatome und einmal zwei Kalium- und zwei Eisenatome enthalten werden. Da das Beugungsvermögen aller vier Ebenen ungefähr gleich ist, so wird die Basis erst in vierter Ordnung reflektieren — dies wurde auch experimentell beobachtet. Außerdem aber ist folgendes der Fall: Da im rhombischen System die Kantenlängen a, b und c nicht gleich sind, so können bei Drehkristallaufnahmen beispielsweise um [001] ungerade Schichtlinien auftreten, auch wenn sich in halber Höhe von c eine gleich belastete Netzebene befindet. Wenn dagegen in $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$ Höhe von c mit (001) gleich belastete Netzebenen sind, so werden infolge einer scheinbar höheren Symmetrie des Beugungsvermögens nur gerade Schichtlinien auftreten. Im Falle des Ersatzes des Eisens durch Iridium wird nun die Netzebenenbelastung in der

[1]) Sehr kleine Parameterschwankungen können natürlich auftreten.

Höhe 0 und $\frac{1}{2}$ sehr stark geändert, während sie in $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ wie früher bleibt; dadurch werden die Amplituden der an den Iridiumebenen gestreuten Röntgenstrahlen sehr viel größer sein als die der nur an Kaliumebenen gestreuten, und so können die ungeraden Schichtlinien beim Iridiumsalz auftreten. Da die Punktlagen für das Kalium nicht bestimmt werden konnten, bleibt diese Annahme, die eine Koordinate für alle Kaliumatome ungefähr festlegen würde, rein hypothetisch. Sie würde aber etwa die beobachteten Resultate erklären.

Beim Iridiumcyankalium wurden, wie oben erwähnt, keinerlei Abweichungen von der Symmetrie von V_h^{14}, weder bei den Auslöschungen noch auch bei den Intensitäten, beobachtet. Da es nun in V_h^{14} zwei vierzählige Lagen ohne Freiheitsgrad gibt, die sich nur durch die Wahl des Ausgangspunktes voneinander unterscheiden, so wird man den vier Iridiumatomen in der Elementarzelle eine dieser beiden Lagen geben und, da das Iridiumsalz isomorph mit dem Eisensalz ist, auch für das Eisen im Ferricyankalium diese Punktlagen annehmen. Ihre Koordinaten sind:

$$0\,0\,0;\ \tfrac{1}{2}\,0\,0;\ 0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}.$$

Der experimentell gefundene Intensitätsverlauf, insbesondere die Auslöschungen, entsprechen im allgemeinen dieser Annahme. Etwa auftretende einzelne Abweichungen unter sehr kleinen Reflexionswinkeln sind durch die Einflüsse des Kaliums und Cyans zu erklären.

Die Punktlagen des Kaliums sollten aus einer Strukturuntersuchung der Verbindung Ferricyancaesium bestimmt werden. Der F-Wert des Caesium-Ions ist bei 0^0 54, also immerhin erheblich größer als der der anderen Atomsorten. Es zeigte sich jedoch alsbald, daß das Ferricyancaesium nicht mehr isomorph mit Ferricyankalium war[1]). Die drei röntgenographisch gefundenen Identitätsperioden, welche die Elementarzelle bilden, stehen aufeinander senkrecht und betragen: $a = 11{,}8, b = 10{,}1, c = 7{,}0$ Å.-E. Daraus berechnet sich das Volumen der Elementarzelle zu $V = 836$ (Å.-E.)^3. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode zu $s = 2{,}450 \pm 0{,}003$ bei 20^0 C bestimmt (Bromoform und Xylol). Man erhält mit diesem Wert für die Anzahl Formelgewichte $Cs_3Fe(CN)_6$ in der Elementarzelle die Zahl 2. Außer dem Fehlen der Reflexe aller ungeraden Ordnungen der Netzebenen senkrecht zu den Achsenrichtungen wurden keinerlei gesetzmäßige Auslöschungen gefunden. Eine Laueaufnahme senkrecht zu (100) zeigte keine Abweichung von der rhombischen Symmetrie. Da es mit der geringen zur Verfügung stehenden Probe des Materials[2]) nicht gelang, größere Kristalle zu züchten, so daß eine sichere Kristallklassenbestimmung dieser Verbindung nicht durchgeführt werden konnte, so kann auch eine Raumgruppenbestimmung einstweilen nicht erfolgen, und wir begnügen uns damit, im experimentellen Teil (Tabelle 10) außer den Angaben über die Kantenlängen eine Übersicht über die reflektierenden Netzebenen zu veröffentlichen, wie sie sich aus den Aufnahmen mit dem Röntgengoniometer ergab.

Da die Struktur kubischer Verbindungen vom Typus A_3BC_6*) bekannt ist, so wurde auch versucht, durch Deformation dieses Modelles zu einem Bilde über die

[1]) Nach der V. M. Goldschmidtschen Theorie — der Aufbau eines Kristalls ist bestimmt durch die Größe und die Polarisationseigenschaften seiner Komponenten — ist es durchaus verständlich, daß infolge des wesentlich größeren scheinbaren Ionenradius des Caesiums die Verbindung $Cs_3Fe(CN)_6$ nicht mehr isomorph mit $K_3Fe(CN)_6$ ist. Es wäre interessant, in diesem Zusammenhange auch die Struktur des $Rb_3Fe(CN)_6$ zu untersuchen. Leider liegt noch kein experimentelles Material über die gefundenen Atomabstände bei niedrig symmetrischen komplexen Verbindungen vor, so daß man die hier etwa zu erwartenden Resultate nicht abschätzen kann. Derartige Untersuchungen gehören jedoch nicht mehr in den Rahmen der vorliegenden Arbeit.

[2]) Näheres s. S. 25—27.

*) Z. B. $(NH_4)_3FeF_6$ (1).

Punktlagen beim Ferricyankalium zu kommen, und es wurden für einige derartige Anordnungen die Strukturfaktoren berechnet. Jedoch konnte eine genügende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten nicht gefunden werden. Es sind eben wegen der relativ niedrigen Symmetrie des Raumgitters und des großen Volumens der Elementarzelle zu viele Möglichkeiten, die einzelnen Atome unterzubringen, so daß, wie schon erwähnt, nur sehr ausgedehnte ionometrische Messungen vielleicht zum Ziele führen würden.

Damit sind die Schlüsse, die wir aus unseren experimentellen Daten ziehen können, erschöpft. Zusammenfassend können wir über die Resultate der vorliegenden Arbeit sagen:

Zusammenfassung.

1. Es wurden Raumgruppenbestimmungen der Verbindungen Ferri-, Mangani-, Chromi- und Iridiumcyankalium gemacht und für dieselben die Punktlagen der Schwermetallatome angegeben.

2. Es wird diskutiert, inwieweit eine Pseudosymmetrie, wie sie offenbar bei diesen Verbindungen vorliegt, allgemein in einer Gleich- bzw. Ungleichheit bestimmter Symmetrieeigenschaften im makroskopischen und feinbaulichen Verhalten zu erkennen ist.

Es wurde gezeigt, daß die rhombische Pseudosymmetrie des Ferricyankaliums röntgenographisch darin zum Ausdruck kommt, daß die gesetzmäßigen Auslöschungen einer entsprechenden rhombischen Raumgruppe voll erfüllt wurden, daß aber bei wenigen hoch indizierten Netzebenen Unterschiede in der Stärke des Beugungsvermögens auftraten, die mit der rhombischen Symmetrie nicht im Einklang sind. Als Erklärung wurde eine sehr geringe Assoziation je zweier Formelgewichte $K_3Fe(CN)_6$ im festen Kristall angenommen.

3. Es wird eine Statistik der reflektierenden Netzebenen des Ferricyancaesiums gegeben, die jedoch wegen des Fehlens ausführlicher kristallographischer Angaben nicht zu einer Raumgruppenbestimmung ausreicht.

II. Experimenteller Teil.

Material.

Ferricyankalium von Kahlbaum wurde aus Wasser umkristallisiert, und durch nicht zu rasches Abkühlen mäßig stark übersättigter Lösungen wurden geeignete Kriställchen für Drehkristall- und Röntgengoniometeraufnahmen erhalten. Größere Kristalle für Spektralaufnahmen und zur Anfertigung von Schliffen wurden teils im Thermostaten mit bewegter Lösung gezüchtet, die besten jedoch durch einfaches Stehenlassen schwach übersättigter kalter Lösungen erhalten.

Chromicyankalium wurde aus Chromichlorid und Cyankalium in wässeriger Lösung nach einer Vorschrift von Beatty dargestellt, wobei das Chromichlorid aus Chrom-(6)-oxyd gewonnen war (21, 22).

Manganicyankalium wurde analog aus Manganiacetat und Cyankalium dargestellt, das Acetat war aus Manganoacetat durch Oxydation mit Mangandioxyd erhalten worden (23, 24).

Die Salze wurden durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt und schließlich geeignete Kriställchen in der beschriebenen Weise dargestellt.

Kalium-Iridiumcyanid wurde von der Firma Heraeus in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, der ich hierfür meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Das Ferricyancaesium verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Prof. Dr. J. Meyer, dem ich ebenfalls hierfür herzlichst danke. Das Iridiumsalz war in Form

geeigneter Kristalle vorhanden. Vom Caesiumsalz, das aus mikroskopischen Blättchen bestand, gelang es, durch Auflösen in wenig Wasser und längeres Stehenlassen einige wenige Kriställchen zu erhalten, die 1 bis 2 mm groß waren, so daß sie sicher justiert und auch einige Flächen an ihnen goniometrisch vermessen werden konnten.

Kristallographische Daten.

Fig. 4 zeigt eine stereographische Projektion von Ferricyankalium mit (001) als Projektionszentrum und den hauptsächlich auftretenden Ebenen. Tabelle 6 auf S. 24 gibt einige der von uns an den Kristallen gemessenen Winkel. Die bekannten

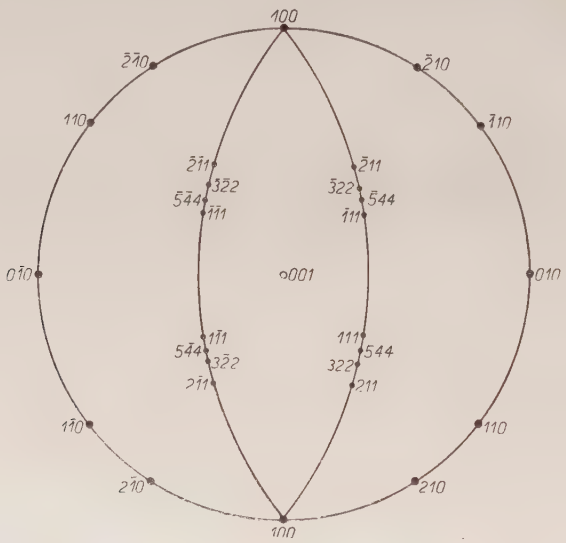

Fig. 4.

kristallographischen Daten wurden schon im theoretischen Teil zitiert. Eine ausführliche Übersicht über die Winkelwerte, die Groth für Ferricyankalium anführt, gibt Tabelle 1 auf S. 22.

Drehkristallaufnahmen.

Die Orientierung der Kristalle für die Drehkristall-, Röntgengoniometer- und Laueaufnahmen erfolgte am zweikreisigen Goniometer. Für die Drehkristallaufnahmen der Eisensalze wurde Eisen- und Molybdänstrahlung, für die der anderen Salze auch noch Kupferstrahlung benutzt. Es wurden nur die Schichtlinienabstände ausgewertet und von einer Durchindizierung mit Hilfe der quadratischen Form abgesehen; denn die Resultate waren hierbei nicht eindeutig, und es standen aus Röntgengoniometer- und Schwenkaufnahmen genauere Angaben zur Verfügung.

Die Polanyische Schichtlinienbeziehung lautet:

$$\frac{2e}{2r} = \operatorname{tg} \varphi; \qquad J = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \varphi}.$$

Hierbei ist $2e$ der Abstand zweier entsprechender Schichtlinien in Millimetern, $2r$ der Durchmesser des zylindrisch gelegenen Films in Millimetern, λ die benutzte Wellenlänge in Å.-E., J die gesuchte Identitätsperiode auf der Drehachse und n gibt die Schichtlinienzahl, d. h. $n = 1$ für die erste, $n = 2$ für die zweite Schichtlinie usw.

Die gefundenen Identitätsperioden zeigt Tabelle 7, S. 24 ff. Fig. 7 zeigt eine Drehkristallaufnahme (S. 28).

Spektralaufnahmen.

Die aus Drehdiagrammen gewonnenen Identitätsperioden stimmen nur auf etwa 2 %. Um genauere Werte zu erhalten, ist es zweckmäßig, Spektralaufnahmen zu machen. Hierfür braucht man aber größere Flächen, die man eventuell an den Kristallen anschleifen kann. Da ein Seemannspektrograph mit dem Radius $r = 156$ mm zur Verfügung stand und die Fläche (100) an den Kristallen von Ferricyankalium oft gut ausgebildet ist, wurden Aufnahmen von (100) mit Molybdänstrahlung gemacht. Auf demselben Film wurde gleichzeitig das Spektrum des Kalkspats aufgenommen. Man kann, um dies zu erreichen, entweder beide Spektren nacheinander auf denselben Film auffallen lassen, oder aber noch besser, man kittet von vornherein beide Kriställchen nebeneinander gegen die Schneide des Spektrographen fest. Beim Seemannspektrographen sind der Kristall und der zylindrisch um diesen gelegene Film fest verbunden und werden gemeinsam gegen den Primärstrahl gedreht. Durch eine Schneide aus schwerem Metall, die der Kristallfläche, deren Spektrum man aufnimmt, möglichst eng genähert wird, werden die reflektierten Strahlen begrenzt, so daß man sehr scharfe Linien erhält. Der Rand der Schneide soll in der Drehachse liegen [1]). Tabelle 8 gibt die Auswertung einer Spektralaufnahme (S. 25).

Röntgengoniometer.

Das Weissenbergsche Röntgengoniometer (25) (26) liefert bei Wahl genügend kleiner Kriställchen auch recht gute Werte für die Netzebenenabstände. An dieser Stelle sei erwähnt, wie groß seine Genauigkeit ist. Auf einer Aufnahme sind beispielsweise die zweite, vierte, sechste, achte und zwölfte Ordnung von (100) zu sehen. Wenn man sie ausmißt und aus jeder für sich den Wert für den Netzebenenabstand von (100) bestimmt, so erhält man folgende Zahlen: 13,38, 13,43, 13,42, 13,44, 13,47 Å.-E.

Wenn man von dem ersten Wert absieht, bei dem der Fehler, der durch die Dicke des Präparates bedingt wird, am stärksten in Erscheinung tritt, so stimmen die Werte auf wenige Hundertstel Å.-E. überein, und ihr Mittelwert 13,43 paßt sehr gut zu dem Wert aus der Spektralaufnahme.

Tabelle 9 auf S. 26 gibt die Werte für die anderen Gitterkonstanten, die aus den Weissenberg-Aufnahmen bestimmt wurden. Das benutzte Röntgengoniometer war durch eine Aufnahme mit einem Kochsalzkriställchen geeicht worden. Der Durchmesser des Filmzylinders betrug 69 mm, die Apparatkonstante r, das ist das Radienverhältnis von Film- und Trommelzylinder, wurde bestimmt zu: $\lg r = 0{,}602$. Fig. 8 auf S. 28 zeigt ein Weissenbergdiagramm von Iridiumcyankalium.

Mit Hilfe des Röntgengoniometers erhält man eine sichere Übersicht über die reflektierenden Netzebenen. Seine Verwendung in Verbindung mit Drehkristallaufnahmen beruht auf folgendem Prinzip: Man blendet aus einer Drehkristallaufnahme eine Schichtlinie, beispielsweise den Äquator, heraus. Man würde dann ein Diagramm erhalten, wie Fig. 5a es zeigt. Beim Röntgengoniometer ist nun mit der Drehung des Kristalls eine axiale Bewegung des Filmzylinders gekoppelt. Die Punkte der Fig. 5a werden dadurch auseinandergezogen (siehe Fig. 5b), und man kann aus ihren Abständen direkt die Winkel bestimmen, die die reflektierenden Netzebenen im Inneren des Kristalls miteinander bilden. Dadurch ist eine eindeutige Indizierung gewährleistet. Denn man hat für jeden Interferenzpunkt drei unabhängige Bestimmungsgrößen, entsprechend den drei gesuchten Größen hkl,

[1]) Über die Wirkung der Schneide siehe z. B. bei Schiebold (27), S. 140.

und zwar zwei durch Ausmessen des Films und eine, für alle Punkte einer Aufnahme konstante, dadurch, daß nur eine bestimmte Schichtlinie zur Interferenz kommt.

Die Auswertung der Weissenberg-Diagramme kann nach einer graphischen Methode erfolgen, die von Schneider angegeben wurde (29) (siehe auch die früheren Arbeiten von Professor Reis und seinen Mitarbeitern) (28). Man kann jedoch bei der Auswertung von Äquatoraufnahmen noch einfacher vorgehen.

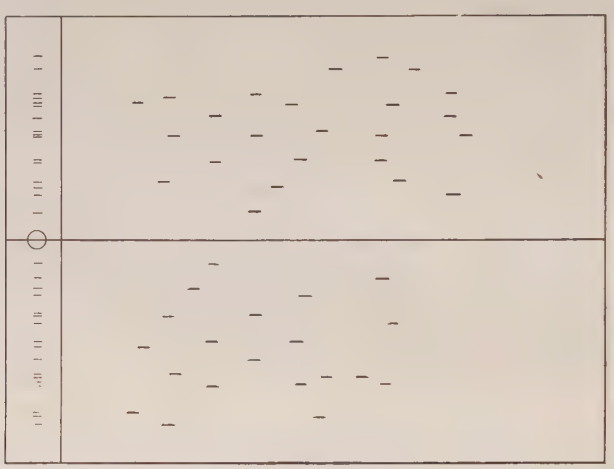

Fig. 5 a. Fig. 5 b.

Bekanntlich entspricht eine Schichtlinie in einem Drehdiagramm einem Schnitt durch das reziproke Gitter, insbesondere entsprechen Interferenzpunkte auf dem Äquator einer Drehkristallaufnahme um eine Achsenrichtung den Netzen des reziproken Gitters, die einen Index, nämlich den der Drehachse, gleich Null haben. Wenn man also z. B. den Äquator von [001] aufgenommen hat, so erhält man alle *hko*. Da man auf dem Diagramm die Winkelabstände, die die einzelnen Netzebenen miteinander bilden, ablesen kann, und die Netzebenenabstände selbst natürlich auch, so trägt man sich am besten die gefundenen Punkte in Polarkoordinaten auf. Als Ausgangsrichtung wählt man passend eine Achsenrichtung, die bei den Aufnahmen meist deutlich zu erkennen ist. Die auf dem Film gemessenen Abstände sind direkt dem Glanzwinkel und der Sinus des Glanzwinkels dem Abstand eines Punktes im reziproken Gitter vom Nullpunkt direkt proportional (nämlich umgekehrt proportional dem Netzebenenabstand). Man muß daher nur die Sinuswerte bestimmen, die den auf dem Film gemessenen Abständen der Reflexpunkte entsprechen, und kann dann bei der Zeichnung den Maßstab beliebig so wählen, daß man eine handliche Größe erhält.

Laueaufnahmen.

Die Laueaufnahmen wurden mit einem Wolframrohr teils mit 40 und teils mit 50 mm Abstand zwischen Kristall und photographischer Platte gemacht und durch gnomonische Projektion in der üblichen Weise ausgewertet. Da das Rohr ein Lindemannfenster hatte und kein Filter benutzt wurde, ist die Wolfram-*L*-Strahlung verhältnismäßig stark. Dies wurde durch eine Spektralaufnahme festgestellt.

Bekanntlich fallen bei Laueaufnahmen die verschiedenen Ordnungen einer Interferenz alle auf denselben Punkt des Diagramms, und wenn man sich die Netz-

ebenenabstände beispielsweise von (112) ausrechnet, so findet man, daß nur die sechste bis zehnte Ordnung reflektiert haben kann, (111) kann in vierter und dann erst in der zwölften bis vierzehnten Ordnung reflektiert haben, und ähnlich liegt es für die anderen einfach indizierten Netzebenen. (314) kann in zweiter und sechster Ordnung reflektiert haben usw. Diesen Umstand kann man natürlich dadurch vermeiden, daß man durch Filtern dafür sorgt, daß der Bereich, der längere Wellen enthält als $2\,\lambda\,\mathrm{min}$, wobei $\lambda\,\mathrm{min}$ die kürzeste benutzte Wellenlänge ist, wegfällt. $\lambda\,\mathrm{min}$ ist ja durch die am Rohre liegende Spannung gegeben. Im vorliegenden Falle kam es jedoch nur darauf an, stark belichtete und punktreiche Aufnahmen zu bekommen, um die Symmetrieverhältnisse zu erkennen.

Schwenkaufnahmen[1]).

Das Prinzip der Schwenkaufnahmen ist dem des Seemannspektrographen ähnlich. Eine Fläche des zu untersuchenden Kristalls wird gegenüber einer Schneide festgekittet, so daß der Röntgenstrahl die Fläche streifend trifft, und um kleinere Winkelbeträge hin und her geschwenkt, wobei der Rand der Schneide in der Drehachse liegt. Der Unterschied ist der, daß man auch die Nebenspektren mit auffängt, anstatt sie abzublenden, und daß man statt des mitbewegten Films eine feststehende Platte benutzt. Die erhaltenen Diagramme wurden mit einem Zyklometer ausgemessen und graphisch ausgewertet.

Die Auswertung geschah in der üblichen Weise in der Art, daß Schnitte durch das reziproke Gitter, dessen Konstanten ja bekannt waren, in einem bestimmten Maßstab gezeichnet wurden. Der Schwenkbereich wurde hier eingetragen und so alle zu erwartenden Punkte des reziproken Gitters gezeichnet. Die durch Ausmessen des Diagramms erhaltenen Zyklometerdaten wurden auf denselben Maßstab umgerechnet, hieraus die gefundenen Interferenzen als Punkte aufgezeichnet und dann durch Übereinanderlegen der beiden Punktsysteme abgelesen, welche von den möglichen Interferenzen nun wirklich aufgetreten waren. Tabelle 5 (S. 24) gibt die Indizierung einer Schwenkaufnahme. Die + bezeichnen die entsprechenden Interferenzen hkl und $hk\bar{l}$, an denen Intensitätsunterschiede deutlich waren, bei den anderen fehlen sie. Daß in den höheren Schichtlinien nicht immer dieselben Interferenzen hkl und hkl auftreten, spricht nicht gegen die Symmetrie, sondern ist eine bei solchen Aufnahmen häufig vorkommende Erscheinung. Zum Teil liegt es an den verschiedenen, durch die äußere Form bedingten Absorptionsverhältnissen des Präparates, zum Teil vielleicht daran, daß die gewünschte Kristallrichtung nicht ganz genau senkrecht zur Drehachse oder zum Röntgenstrahl eingestellt war.

Zum Schluß geben wir eine Übersicht über die Kantenlängen der untersuchten Verbindungen in Form einer Tabelle.

	a	b	c	n[2])
$K_3Fe(CN)_6$	13,42	10,40	8,38	4
$K_3Cr(CN)_6$	13,55	10,60	8,6	4
$K_3Mn(CN)_6$	13,56	10,60	8,5	4
$K_3Ir(CN)_6$	13,70	10,53	8,34	4
$Cs_3Fe(CN)_6$	11,8	10,1	7,0	2

Herrn Prof. Dr. W. Eitel, in dessen Institut diese Arbeit ausgeführt wurde, sowie den Herren Dr. C. Gottfried und Dr. K. Weissenberg erlaube ich mir, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für ihr Interesse und ihre Hilfe.

[1]) Wie die Aufnahmen selbst, wurde auch die Auswertung der Schwenkaufnahmen im Leipziger Mineralogischen Institut nach den dort üblichen Methoden vorgenommen.

[2]) n ist die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle.

Tabelle 1.

An Kristallen von Ferricyankalium treten folgende Winkel auf (nach P. Groth).

	Berechnet:	Beobachtet:	
		Marignac:	Des Cloizeaux:
$(110):(\bar{1}10)$	= —	*75°40′	75°39′
$(210):(2\bar{1}0)$	= 65°32′	66 0 etwa	—
$(10.9.0):(10.\bar{9}.0)$	= 98 26	—	98 15 etwa
$(211):(100)$	= 45 48	45 52	—
$(322):(100)$	= 53 53	53 56	—
$(544):(100)$	= 58 41	59 10	—
$(111):(100)$	= 64 2	64 6	—
$(011):(100)$	= 89 55	90 0	—
$(12\bar{2}):(100)$	= 76 26	76 19	—
$(34\bar{4}):(100)$	= 70 4	69 48	—
$(11\bar{1}):(100)$	= 64 10	64 8	—
$(32\bar{2}):(100)$	= 54 0	54 0	—
$(011):(0\bar{1}1)$	= 77 24	77 24	—
$(211):(2\bar{1}1)$	= 53 16	—	—
$(322):(3\bar{2}2)$	= —	*60 40	60 45
$(544):(5\bar{4}4)$	= 64 34	65 24	—
$(111):(1\bar{1}1)$	= 68 24	68 36	—
$(122):(12\bar{2})$	= 74 51	74 58	74 50
$(344):(34\bar{4})$	= 72 0	72 26	—
$(111):(110)$	= 44 34	44 32	—
$(11\bar{1}):(110)$	= 44 38	—	—
$(322):(110)$	= —	*40 30	40 28
$(12\bar{2}):(110)$	= 51 24	51 22	—
$(544):(110)$	= 42 13	41 50	—
$(34\bar{4}):(110)$	= 47 41	47 30	—
$(331):(110)$	= 18 11	19 0 etwa	—

Tabelle 2. Äquator von (100).

020	m	040	m	$03\bar{1}$	s. sch
040	m	080	sch	$04\bar{4}$	st
080	sch	011	s. sch	$08\bar{2}$	sch
004	st	031	s. sch	$01\bar{1}$	s. sch
008	sch	044	st	$03\bar{1}$	s. sch
004	st	082	sch	$04\bar{4}$	st
020	m	$01\bar{1}$	s. sch	$08\bar{2}$	sch

Tabelle 3. Äquator von [010].

200	sch	702	s. sch	$\bar{8}0\bar{4}$	st
400	m	902	sch	$\bar{1}0\bar{6}$	sch
600	s. sch	11.02	m	$\bar{3}0\bar{6}$	m
800	st	404	m	$30\bar{2}$	m
12.00	st	604	s. sch	$50\bar{2}$	sch
$\bar{2}00$	sch	804	st	$70\bar{2}$	s. sch
$\bar{4}00$	m	$\bar{1}0\bar{2}$	sch	$90\bar{2}$	sch
$\bar{6}00$	s. sch	$\bar{3}0\bar{2}$	m	$11.0\bar{2}$	m
$\bar{8}00$	st	$\bar{5}0\bar{2}$	sch	$40\bar{4}$	m
$00\bar{4}$	m	$\bar{7}0\bar{2}$	s. sch	$60\bar{4}$	s. sch
$00\bar{8}$	sch	$\bar{9}0\bar{2}$	sch	$80\bar{4}$	st
102	sch	$\overline{11}.0\bar{2}$	m	$10\bar{6}$	sch
302	m	$\bar{4}0\bar{4}$	m	$30\bar{6}$	m
502	sch	$\bar{6}0\bar{4}$	s. sch		

Tabelle 4. Äquator von [001].

200	m	$8\bar{1}0$	m	$\bar{8}\bar{4}0$	st
400	st	$2\bar{2}0$	m	$\overline{10}.40$	st
600	sch	$6\bar{2}0$	st	$\bar{2}\bar{6}0$	m
800	s. st	$8\bar{2}0$	sch	$\bar{4}\bar{6}0$	sch
12.00	s. st	$2\bar{3}0$	m	$\bar{6}\bar{6}0$	sch
$\bar{2}00$	m	$6\bar{3}0$	sch	$\bar{4}\bar{8}0$	m
$\bar{4}00$	st	$4\bar{4}0$	st	$\bar{6}\bar{8}0$	m
600	sch	$8\bar{4}0$	st	$\bar{4}\bar{1}0$	sch
800	s. st	$2\bar{6}0$	m	$\bar{6}\bar{1}0$	sch
$\overline{12}.00$	s. st	$4\bar{6}0$	sch	$\bar{8}\bar{1}0$	m
020	m	$6\bar{6}0$	sch	$\bar{2}\bar{2}0$	m
040	st	$4\bar{8}0$	m	$\bar{6}\bar{2}0$	st
080	sch	$\bar{4}\bar{1}0$	sch	$\bar{8}\bar{2}0$	sch
$0\bar{2}0$	m	$\bar{6}\bar{1}0$	sch	$\overline{10}.20$	m
040	st	$\bar{8}\bar{1}0$	m	$\bar{2}\bar{3}0$	m
410	sch	$\bar{2}\bar{2}0$	m	$\bar{6}\bar{3}0$	sch
610	sch	$\bar{6}\bar{2}0$	st	$\bar{4}\bar{4}0$	st
620	st	$\bar{8}\bar{2}0$	sch	$\bar{8}\bar{4}0$	st
810	m	$\overline{10}.\bar{2}0$	m	$\overline{10}.40$	st
820	sch	$\bar{2}\bar{3}0$	m	$\bar{2}\bar{6}0$	m
$4\bar{1}0$	sch	$\bar{6}\bar{3}0$	sch	$\bar{4}\bar{6}0$	sch
$6\bar{1}0$	sch	$\bar{4}\bar{4}0$	st	660	sch

Tabelle 5.

Auf einer Schwenkaufnahme von Ferricyankalium um [001] mit (110) als Ausgangsstellung traten folgende Flächen auf: Die + markieren die, bei denen sich Unterschiede in der Intensität zeigten.

hkl	$hk\bar{l}$		hkl	$hk\bar{l}$	
220			272	$27\bar{2}$	
440			562	$56\bar{2}$	
660			572		
880			243	$24\bar{3}$	?
241	$24\bar{1}$		463		
351	$35\bar{1}$		444	$44\bar{4}$	
461	$46\bar{1}$	+	464	464	
132	$13\bar{2}$		664		
332	$33\bar{2}$		226	$22\bar{6}$	+
	$34\bar{2}$			146	
352	$35\bar{2}$			$36\bar{6}$	
552	$55\bar{2}$				
362	$36\bar{2}$	+			

Tabelle 6.

An einigen gemessenen Kristallen traten folgende Winkel auf:

Fläche	$K_3Fe(CN)_6$	$K_3Cr(CN)_6$	$K_3Mn(CN)_6$	$K_3Ir(CN)_6$	$K_3Fe(CN)_6$ Lit.
	75° 32′	75° 40′	75° 38′	75° 18′	
110 : $\bar{1}10$	75 48	75 50	75 40	75 20	75° 40′
	75 53	75 35	75 44	75 34	
			75 52		
	64° 02′	63° 57′		63° 58′	64° 02
100 : 111	64 04	64 00		64 14	
	64 20				
	53° 51′				
100 : 322	53 56				53° 53′
	54 02				

Tabelle 7.

Auf Drehkristalldiagrammen wurden folgende Identitätsperioden gefunden:

A. Ferricyankalium.

gedreht um [100], $2r = 114{,}6$ mm, Cu-K-Strahlung.

n	$2e$	μ	$\frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$	$J_{(100)}$
1	13,0	6,48°	13,62	
2	26,4	12,97	13,63	13,6[1])
3	41,2	19,75	13,65	

gedreht um [010], $2r = 57{,}3$ mm, Fe-K-Strahlung.

n	$2e$	μ	$\frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$	$J_{(010)}$
1	10,7	10,6°	10,50	
2	22,5	21,5	10,56	10,5
3	38,0	33,5	10,52	

gedreht um [001], $2r = 57{,}3$ mm, Mo-K-Strahlung.

n	$2e$	μ	$\frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$	$J_{(001)}$
2	9,8	9,7°	8,41	
4	20,5	19,7	8,41	8,4
6	34,0	30,5	8,35	

gedreht um [011], $2r = 57{,}3$ mm, Fe-K-Strahlung.

n	$2e$	μ	$\frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$	$J_{(011)}$
1	8,2	8,2°	13,7	
2	17,2	16,7	13,5	13,6
3	27,1	25,3	13,6	

[1]) Die Ergebnisse der Schichtlinienmethode sind im allgemeinen nur auf etwa 1 bis 2% genau. Es wurde deshalb das Resultat immer nur auf Zehntel Ångström-Einheiten angegeben.

B. Chromicyankalium

gedreht um [100], $2r = 57{,}3$ mm, Cu-K-Strahlung.

n	$2e$	μ	$\frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$	$J_{(100)}$
1	6,5	6,45°	13,65	
2	13,4	13,2	13,53	13,6
3	20,6	19,8	13,60	
4	28,9	26,8	13,60	

gedreht um [001], $2r = 114{,}6$ mm, Mo-K-Strahlung.

n	$2e$	μ	$\frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$	$J_{(001)}$
2	19,1	9,5°	8,6	
3	29,5	14,5	8,5	8,6
4	40,0	19,3	8,6	

C. Manganicyankalium

gedreht um [001], $2r = 57{,}3$ mm, Mo-K-Strahlung.

n	$2e$	μ	$\frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$	$J_{(001)}$
2	9,8	9,7°	8,50	
3	14,5	14,2	8,65	8,5
4	20,4	19,6	8,48	
6	33,4	30,2	8,47	

D. Iridiumcyankalium

gedreht um [010], $2r = 69{,}4$ mm, Cu-K-Strahlung.

n	$2e$	μ	$\frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$	$J_{(010)}$
1	10,3	8,5°	10,4	
2	21,8	17,5	10,3	10,4
3	34,0	26,1	10,5	

gedreht um [001], $2r = 57{,}3$ mm, Fe-K-Strahlung.

n	$2e$	μ	$\frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$	$J_{(001)}$
1	13,5	13,28°	8,42	8,4
2	29,5	27,2	8,46	

E. Ferricyancaesium

gedreht um [100*)], $2r = 57{,}3$ mm, Fe-K-Strahlung.

n	$2e$	μ	$\frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$	$J_{(100)}$
1	9,5	9,4°	11,80	
2	20,0	19,2	11,78	11,8
3	32,2	29,4	11,82	

gedreht um [010], $2r = 57{,}3$ mm, Fe-K-Strahlung.

n	$2e$	μ	$\frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$	$J_{(010)}$
1	11,2	11,2°	10,1	
2	23,5	23,3	10,2	10,1
3	40,0	34,9	10,1	

gedreht um [001], $2r = 57{,}3$ mm, Fe-K-Strahlung

n	$2e$	μ	$\frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$	$J_{(001)}$
1	16,4	16,0°	7,02	7,0
2	38,0	33,5	7,00	

Tabelle 8.

Spektralaufnahme der Fläche (100) von Ferricyankalium (mit Kalkspat).

a sind die Abstände der einzelnen Linien vom Nullpunkt, der aus der ersten Kalkspatlinie bestimmt wurde, n bedeutet die verschiedenen Ordnungen von (100), r ist der jeweils benutzte Radienwert des Spektrographen, φ der Glanzwinkel, und d ist der Netzebenenabstand.

n	a	r	φ	$\sin \varphi$	$J = 2d$
2	8,64	155,9	3,03°	0,0528	13,42
4	16,5	155,9	6,07	0,1057	13,42
8**)	33,1	155,6	12,19	0,2111	13,43
12	50,2	155,6	18,48	0,3170	13,42

*) Die Orientierung erfolgte in drei aufeinander senkrechten Richtungen auf Grund der ähnlichen Kristallausbildung wie beim Ferricyankalium.

**) Die sechste und zehnte Ordnung reflektieren so schwach im Verhältnis zu den anderen Ordnungen, daß sie auf diesem Diagramm nicht auftraten.

Tabelle 9.

Aus Weissenberg-Aufnahmen wurden folgende Identitätsabstände J ($J = 2d$) bestimmt:

$2e$ sind die schräg auf dem Film gemessenen Abstände und n die verschiedenen Ordnungen.

A. Ferricyankalium.

(100)					(010)				
n	$2e$	ϑ	$\sin\vartheta$	$J_{(100)}$	n	$2e$	ϑ	$\sin\vartheta$	$J_{(010)}$
2	26,5	8,30	0,1444	13,38	2	34,6	10,82°	0,1877	10,30
4	53,4	16,73	0,2879	13,43	4	69,6	21,80	0,3714	10,41
6	81,6	25,58	0,4318	13,42					
8	112,0	35,0	0,5780	13,44			(001)		$J_{(001)}$
12	189,5	59,38	0,8604	13,47	4	87,9	27,5°	0,4617	8,36

B. Manganicyankalium.

(100)					(010)				
n	$2e$	ϑ	$\sin\vartheta$	$J_{(100)}$	n	$2e$	ϑ	$\sin\vartheta$	$J_{(010)}$
2	20,8	6,42°	0,1118	13,75	2	26,6	8,33°	0,1449	10,61
4	41,9	13,13	0,2240	13,58	4	53,8	16,82	0,2893	10,62
6	63,4	19,86	0,3397	13,58	8	112,9	35,34	0,5785	10,62
8	85,6	26,81	0,4511	13,62					
12	137,4	43,00	0,6820	13,53					

C. Chromicyankalium.

(100)					(010)		
n	$2e$	ϑ	$\sin\vartheta$	$J_{(001)}$	n	$2e$	
2	21,0	6,58°	0,1145	13,42	2	26,6	vgl. die Werte beim Mangansalz oben.
4	41,9	13,10	0,2244	13,56	4	53,9	
6	63,5	19,90	0,3404	13,55	8	112,7	
8	85,9	26,83	0,4514	13,62			
12	136,5	42,75	0,6788	13,59			

D. Iridiumcyankalium.

(100)					(010)				
n	$2e$	ϑ	$\sin\vartheta$	$J_{(100)}$	n	$2e$	ϑ	$\sin\vartheta$	$J_{(010)}$
2	20,8	6,42°	0,1180	13,75	2	27,0	8,45°	0,1470	10,43
4	41,8	12,94	0,2244	13,73	4	54,2	16,96	0,2917	10,52
6	62,5	19,53	0,3343	13,77	6	83,2	26,00	0,4384	10,50
8	85,3	26,70	0,4493	13,70	8	113,4	35,54	0,5813	10,54
10	109,0	34,20	0,5621	13,68	10	149,2	46,8	0,7290	10,54
12	135,4	42,41	0,6743	13,68	12	194,6	61,0	0,8746	10,55

(001)				
n	$2e$	ϑ	$\sin\vartheta$	$J_{(001)}$
4	69,3	21,70°	0,3697	8,32
8	151,0	47,26	0,7342	8,36

E. Ferricyancaesium.

(100)					(010)				
n	$2e$	ϑ	$\sin\vartheta$	$J_{(100)}$	n	$2e$	ϑ	$\sin\vartheta$	$J_{(010)}$
2	29,9	9,37°	0,1628	11,87	2	35,8	11,20°	0,1942	9,97
4	61,0	19,1	0,3272	11,83	4	71,6	22,42	0,3815	10,12
6	93,8	29,4	0,4909	11,81	6	111,2	34,83	0,5712	10,12
8	131,0	41,0	0,6561	11,78					
10	176,0	55,1	0,8202	11,79					

(001)				
n	$2e$	ϑ	$\sin\vartheta$	$J_{(001)}$
2	51,5	16,10°	0,2773	6,97
4	109,0	34,25	0,5628	6,90
6	175,3	55,00	0,8192	7,07

Tabelle 10.

Netzebenenstatistik von Ferricyancaesium.

Wegen der anscheinend rhombischen Symmetrie wird nur jeweils ein Quadrant des Schnittes durch das reziproke Gitter berücksichtigt.

(100)

hkl	Int.	*hkl*	Int.	*hkl*	Int.
020	st	051	sch	053	m
040	m	022	s. sch	024	m
060	m	062	sch	074	m
004	m	082	m	015	sch
011	st	013	m	025	s. sch
021	sch	023	s. sch	055	sch
031	sch	033	sch		

(010)

200	s. st	10.01	sch	203	sch
400	st	102	m	403	s. sch
600	sch	202	s. st	703	s. sch
800	st	302	s. st	803	sch
10.00	m	402	s. st	104	s. sch
002	s. sch	502	s. sch	204	st
004	m	602	m	304	s. sch
006	st	702	sch	404	st
101	s. sch	802	sch	604	m
201	sch	902	sch	105	s. sch
501	s. sch	10.02	sch	106	s. sch
701	s. sch	103	s. sch	206	m

(001)

200	s. st	720	sch	250	sch
400	st	820	sch	350	sch
600	sch	920	m	450	s. sch
800	st	10.20	m	560	s. sch
10.00	st	130	st	650	sch
020	s. st	230	st	750	s. sch
040	m	330	st	850	s. sch
060	st	430	m	160	s. sch
080	sch	630	sch	360	sch
310	s. sch	730	sch	460	s. sch
410	s. sch	830	sch	560	s. sch
510	sch	930	s. sch	660	sch
610	s. sch	10.30	sch	860	s. sch
710	s. sch	140	st	270	s. sch
810	s. sch	240	s. sch	570	s. sch
910	s. sch	340	st	280	sch
10.10	s. sch	540	st	380	s. sch
120	s. st	740	m	480	m
220	st	840	sch	580	s sch
420	sch	940	m	680	sch
620	s. sch	150	sch		

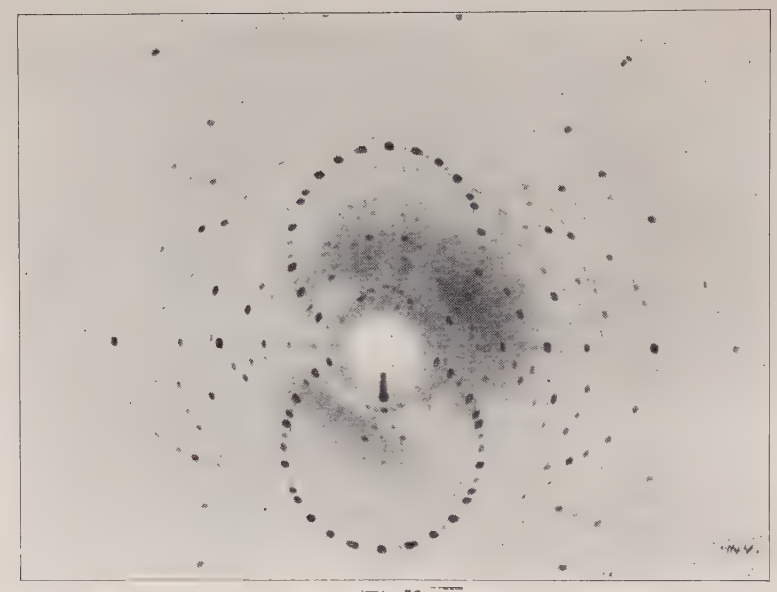

Fig. 6.

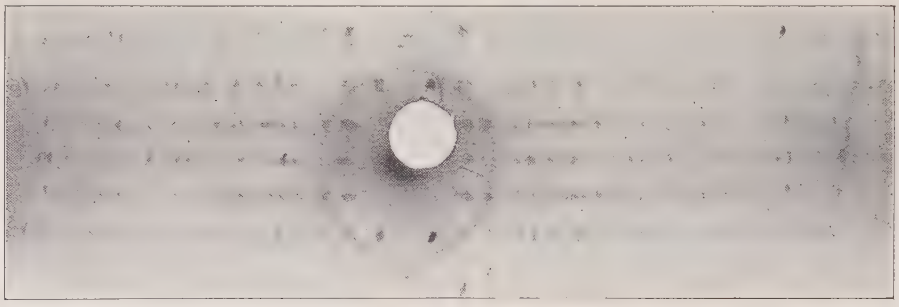

Fig. 7.

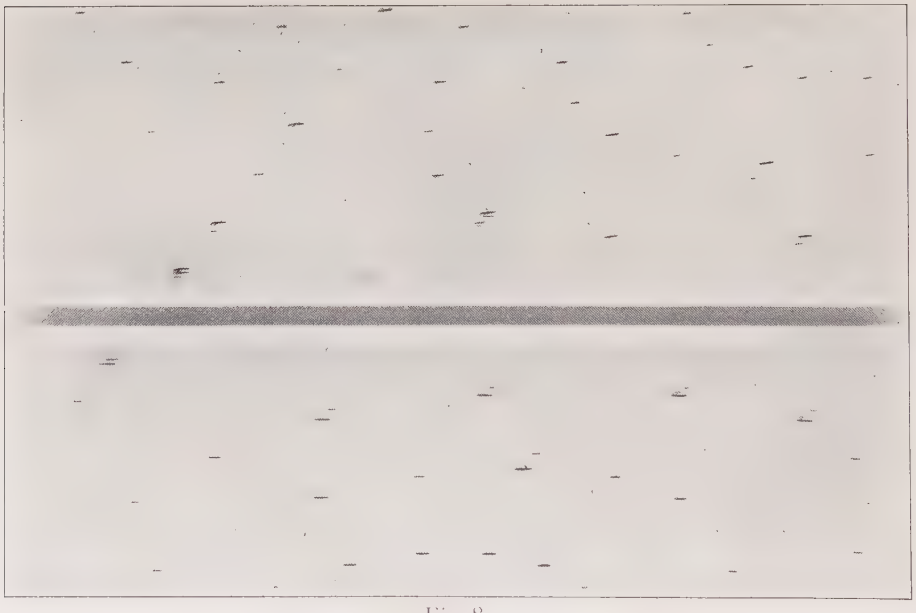

Fig. 8.

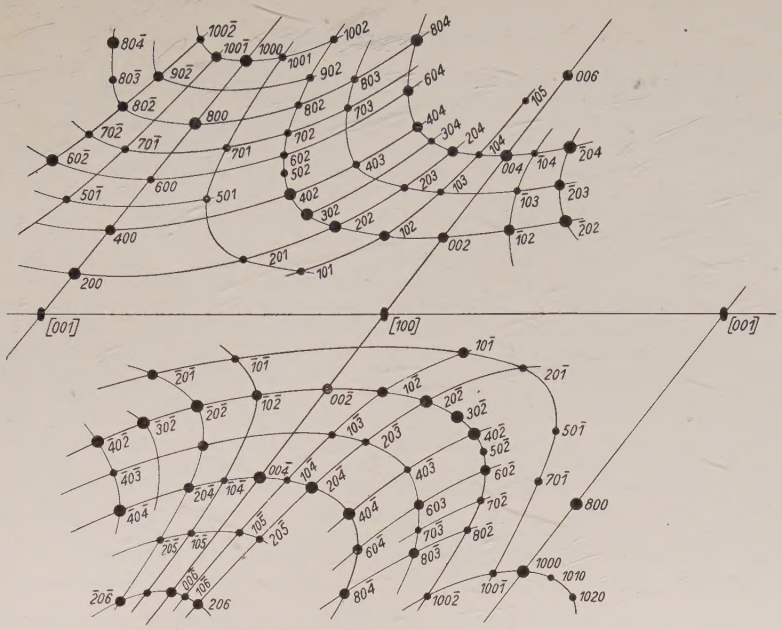

Fig. 9. Äquator von [010] von $K_3Fe(CN)_6$.

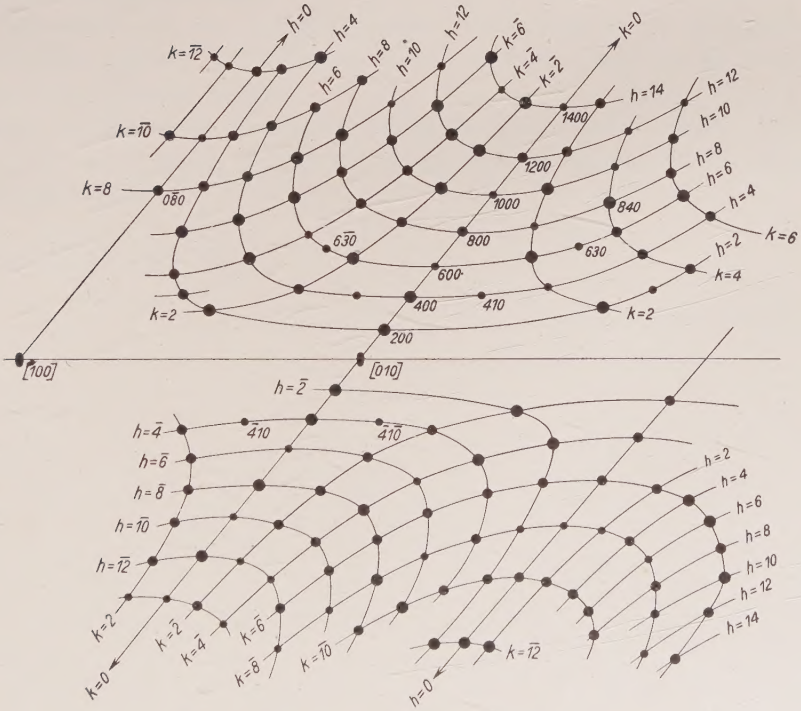

Fig. 10. Äquator von [001] von $K_3Ir(CN)_6$.

Literaturverzeichnis.

1) Pauling, L., Journ. of Amer. chem. soc. **46**, 2738 (1924). — 2) Dickinson, R., ebenda **44**, 774. — 3) Groth, P., Chem. Kristallographie, Bd. I, S. 420ff. — 4) Eving, F. J. und Pauling, L., Zeitschr. f. Krist. **68**, 223 (1928); siehe dort ältere Literatur. — 5) Mark, H. und Noethling, W., ebenda **65**, 435. — 6) Mark, H. und Susich, G. v., ebenda **69**, 105. — 7) Sarkar, A. Nath., Phil. Mag. 1926, II, S. 1156. — 8) Niggli, P., Geometr. Kirstallogr. d. Diskont. (1919). — 9) Mark, H. und Rosbaud, P., Tabellen in „Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik". — 10) Wyckoff, R. W. G., Zeitschr. f. Krist. **61**, 425; **63**, 507 usw. — 11) Astbury, W. T. und Yardley, K., Phil. Trans. of the Roy. Soc. London (A) 1924, S. 221. — 12) Herrmann, K., Zeitschr. f. Krist. **68**, 288. — 13) Hermann, C., ebenda **68**, 257ff. — 14) Ewald, P., Handb. d. Phys., Herausgeg. v. Geiger, Bd. 24. — 15) Weissenberg, K., Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **139**, 529 (1928). — 16) Bragg, W. L. und West, I., Zeitschr. f. Krist. **69**, 118. — 17) Zachariasen, W. H., Norsk. Vid. Akad. Oslo I, Mathem.-Naturw. Kl. **4**, 1 (1928). — 18) Bragg, W. L., Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 642 (1927). — 19) James, R. W., Waller, I., Hartree, D. K., ebenda **118**, 334 (1928). — 20) Thomas, L. H., Proc. Cambridge Soc. **23**, 5, 542 (1927). — 21) Cruser, Van Dyke und Miller, E. H., Journ. of Amer. chem. Soc. **28**, 1132 (1906). — 22) Christensen, V., Journ. f. prakt. Chem. **31**, 103 (1885). — 23) Lehmann, J., Dissertation Berlin 1898. — 24) Meyer, J., Zeitschr. f. anorg. Chem. **81**, 385. — 25) Weissenberg, K., Zeitschr. f. Phys. **23**, 229 (1924). — 26) Böhm, J., ebenda **39**, 557 (1926). — 27) Schiebold, E., Fortschr. d. Min. **11**, 140 (1927). — 28) Gerstäcker, A., Möller, H., Reis, A., Zeitschr. f. Krist. **66**, 355 (1928). — 29) Schneider, W., ebenda **69**, 41 (1928).

Lebenslauf.

Ich, Günter Nagelschmidt, bin am 20. Mai 1906 in Berlin als Sohn des Arztes und Spezialisten für physikalische Therapie Dr. Franz Nagelschmidt geboren und besuchte von 1912 an das humanistische Mommsengymnasium in Charlottenburg, das ich 1924 mit dem Reifezeugnis verließ, um Chemie zu studieren.

Das anorganische Praktikum machte ich in Berlin im ersten Chemischen Institut der Universität, das organische in Dahlem im Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie, das physikalisch-chemische im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.

Im Sommer 1927 war ich ein Semester in Freiburg i. Br., wo ich hauptsächlich Mineralogie studierte.

1928 erhielt ich das Verbandsexamen und begann meine Doktorarbeit im Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung bei Herrn Prof. Dr. W. Eitel über ein röntgenographisches Thema.

Meine Lehrer waren die Herren Dozenten: Bodenstein, Eitel, Johnsen. Köhler, Nernst, Paneth, Pringsheim, Schlenk, Schneiderhöhn, Weissenberg, Wertheimer.

Berlin, im Juli 1930.

Günter Nagelschmidt.